

Diplomová práce

**Studium složení metalurgických strusek s ohledem
na jejich druhotné využití**

**Study of the composition of the metallurgical slags
with respect to their secondary utilization**

Jméno autora: Bc. Kristina Sanitříková

Rok odevzdání: 2021

Poděkování

V první řadě bych chtěla poděkovat paní Ing. Jiřině Vontorové, Ph.D. za její trpělivost, vstřícnost a její odborné vedení při vypracovávání diplomové práce. Za rady a připomínky v průběhu řešení práce bych chtěla rovněž poděkovat konzultantovi panu Ing. Jiřímu Krčmáři z firmy Liberty Ostrava a.s. V neposlední řadě bych ráda poděkovala svojí rodině za veškerou podporu během studia.

Tato diplomová práce vznikla s podporou projektu spolufinancovaného Evropským fondem pro regionální rozvoj v rámci Operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání pod záštitou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy, reg. číslo projektu CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_049/0008426.

Abstrakt

Cílem této diplomové práce bylo vytvořit novou metodu kalibrace pro přesnější měření chemického složení ocelářenských strusek rentgenovou fluorescenční analýzou. Práce je rozdělena na teoretickou a praktickou část. V teoretické části jsou popsány strusky od jejich vzniku až po jejich využití. Praktická část zahrnuje popis jednotlivých analytických metod, které byly využity pro stanovení chemického složení ocelářenských strusek. Výsledky analýz byly statisticky vyhodnoceny v programu QC-Expert.

Klíčová slova

XRF, ocelářenské strusky, elementární analýza, ztráta žíháním

Abstract

The aim of this diploma thesis was to create new method of XRF analysis for more accurate measurements of chemical composition of steel slags. The thesis is divided into two parts, theoretical and practical. In the theoretical part slags from their origin to their use are described. Practical part include description of analytical methods which were used for determination of chemical composition of steel slags. The results were statistically evaluated with QC-Expert programme.

Keywords

XRF, steel slags, elemental analysis, loss on ignition

Obsah

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Úvod..... | 6 |
| 2 | Teoretická část..... | 7 |
| 2.1 | Vznik strusek a jejich rozdělení..... | 7 |
| 2.1.1 | Vysokopecní strusky | 7 |
| 2.1.2 | Ocelářenské strusky | 9 |
| 2.1.2.1 | Ocelářenské strusky pecní..... | 9 |
| 2.1.2.2 | Ocelářenské strusky pánvové..... | 13 |
| 2.2 | Chemické složení metalurgických strusek..... | 14 |
| 2.2.1 | Chemické složení vysokopecních strusek..... | 14 |
| 2.2.2 | Chemické složení ocelářenských strusek | 14 |
| 2.3 | Využití metalurgických strusek | 15 |
| 2.3.1 | Využití vysokopecních strusek | 15 |
| 2.3.2 | Využití ocelářenských strusek..... | 16 |
| 2.4 | Stanovení chemického složení strusek..... | 16 |
| 2.4.1 | Elementární analýza | 17 |
| 2.4.2 | Rentgenová fluorescenční spektrometrie | 18 |
| 2.4.2.1 | Vznik rentgenového záření | 18 |
| 2.4.2.2 | Interakce RTG záření s hmotou | 19 |
| 2.4.2.3 | Typy XRF spektrometrů | 20 |
| 2.4.2.4 | Detektory rentgenového záření | 22 |
| 2.5 | Statistické metody | 23 |
| 2.5.1 | Korelační a regresní analýza | 23 |
| 2.5.2 | Párový test..... | 25 |
| 3 | Praktická část | 26 |
| 3.1 | Experimentální materiál..... | 26 |
| 3.2 | Experimentální metody | 28 |
| 3.2.1 | Elementární analýza | 28 |
| 3.2.2 | Stanovení ztráty žíháním..... | 29 |
| 3.2.3 | Rentgenová fluorescenční spektrometrie | 29 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4 | Výsledky | 32 |
| 4.1 | Elementární analýza..... | 32 |
| 4.2 | Ztráta žíháním | 33 |
| 4.3 | Rentgenová fluorescenční analýza..... | 34 |
| 5 | Diskuze výsledků | 36 |
| 5.1 | Statistické vyhodnocení výsledků analýz chemického složení standardů | 36 |
| 5.1.1 | Korelační a regresivní analýza | 36 |
| 5.1.2 | Párový test | 43 |
| 5.2 | Statistické vyhodnocení výsledků vzorků ocelářenských strusek..... | 48 |
| 6 | Závěr | 56 |
| 7 | Seznam literatury | 57 |
| 8 | Seznam obrázků | 61 |
| 9 | Seznam tabulek..... | 64 |

1 ÚVOD

Struska je hrubozrnný materiál vznikající samovolně při sopečné erupci nebo v metalurgických procesech v důsledku činnosti člověka. Podle druhu výroby je struska dělena na strusku vysokopecní a strusku ocelářenskou. Jak už napovídá název, ocelářská struska vzniká jako vedlejší produkt při výrobě oceli, vysokopecní struska při výrobě železa. Tato diplomová práce se zaměřuje na strusku ocelářenskou. Podle způsobů výroby oceli se rozlišuje ocelářská struska na pecní a pánvovou. Struska pecní vzniká v primární metalurgii výroby oceli, a to v kyslíkových konvertorech, v obloukových nebo tandemových pecích. Naopak struska pánvová vzniká v sekundární metalurgii v pánvových pecích.

Struska pocházející z různých typů výroby má také různé chemické složení, což ovlivňuje její druhotné využití. Nejčastějším využitím ocelářské strusky je jako ocelářské kamenivo. Ocelářské kamenivo lze využít ve stavebnictví jako podkladovou vrstvu nebo při výrobě asfaltového betonu využívaný při stavbě silnic. Další možnost využití nachází ocelářská struska v železniční dopravě, kde ji lze využít jako štěrk, který plní funkci ochrany před mrazem a růstem rostlin.

Cílem této práce bylo vytvořit novou metodu kalibrace pro přesnější stanovení složení ocelářské strusky rentgenovou fluorescenční analýzou, její výsledky porovnat s výsledky výrobcem vytvořené metody EZ sken a na základě statistické analýzy s využitím programu QC-Expert pak posoudit, která z metod stanovení chemického složení ocelářských strusek je vhodnější. Stanovené chemické složení ocelářských strusek hraje důležitou roli pro jejich další uplatnění. Pro analýzu bylo zvoleno 12 standardů a 6 vzorků ocelářských strusek.

2 TEORETICKÁ ČÁST

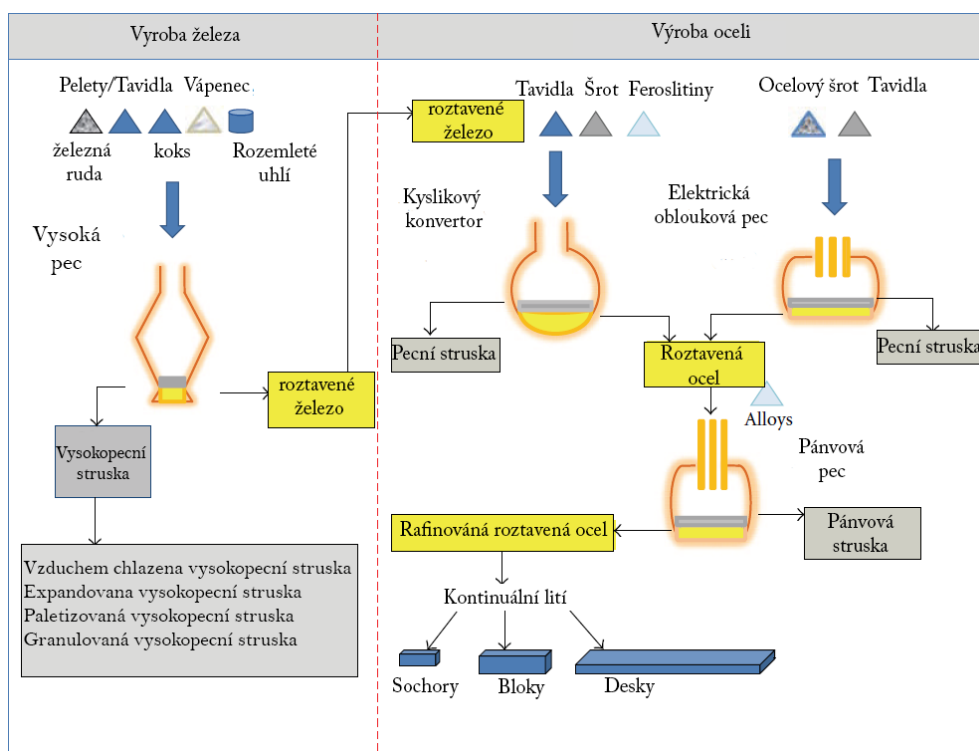
2.1 Vznik strusek a jejich rozdělení

Strusky vznikají jako vedlejší produkt při průmyslových procesech nebo samovolně při vulkanické činnosti. V metalurgických a spalovacích procesech vzniká struska z nečistot obsažených ve zpracovávaných kovech a rudách (viz Obr. 1). Struska obsahuje převážně oxidy prvků jako je křemík, hliník, vápník, hořčík [1].

Strusky pocházející z metalurgie vznikají během zpracování tekuté lázně kovu. Produkty vznikající při metalurgických reakcích v tavenině a dále také nekovové složky vsázky nebo složky pocházející z vyzdivek vyplouvají na povrch taveniny, kde tvoří souvislou vrstvu [2].

Podle druhu výroby se strusky dělí na [3]:

- vysokopecní
- ocelářské



Obr. 1 Schéma výroby železa a oceli [4]

2.1.1 Vysokopecní strusky

Vysokopecní struska (viz Obr. 2) je vedlejší nekovový produkt, který vzniká při vysokopecním pochodu výroby železa. Vysokopecní pochod je souhrn několika oxidačně

redukčních dějů probíhajících ve vysoké peci, během kterých dochází ke zpracování vsázkových surovin. Vysokopecní vsázku tvoří železoručné suroviny, palivo a struskotvorné přísady. Tyto složky jsou v takovém poměru, aby bylo získáno určité množství surového železa o žádaných chemických a fyzikálních vlastnostech [4], [5].

Každá z těchto složek má svůj účel. Funkcí paliva je dodání potřebného množství tepla a redukční látky do vysoké pece a dále také slouží k nahličování železa až do jeho nasycení. Železoručná vsázka slouží k dodávání potřebného množství železa do vysoké pece, a to ve formě oxidů nebo jiných sloučenin. Mezi hlavní složky vsázky patří aglomerát a pelety. Struskotvorné přísady se využívají k odvádění nezredukovaných oxidů a síry z vysoké pece v podobě strusky. Většinou jsou používány především zásadité přísady jako je vápenec a dolomit [4].



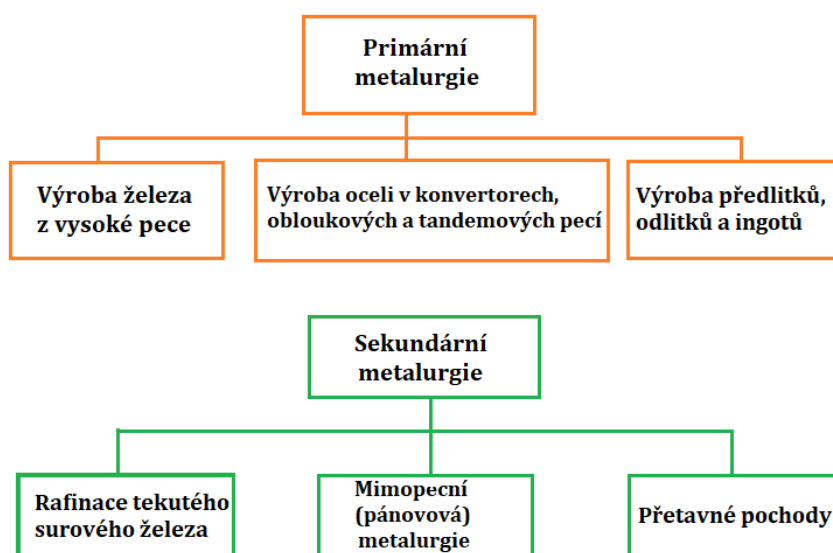
Obr. 2 Vysokopecní struska [6]

Všechny suroviny, které tvoří vysokopecní vsázku, se postupně dávkují v určitých množstvích a stanoveném pořadí do prostoru sazební. Vsázka klesá v protiproudu žhavého redukčního plynu do spodní části vysoké pece. Nejdříve probíhají změny v tuhých fázích, jako je odstraňování vlhkosti, disociace hydrátů a uhličitánů, následuje redukce vyšších oxidů manganu a železa na nižší oxidy. Jakmile se vsázka dostane do oblasti s vyšší teplotou plynu (nad 1000 °C), začne měknout a tavit se. Působením struskotvorných přísad vzniká tzv. prvotní neboli primární struska, která je bohatá na FeO a popř. MnO. Vlivem zvyšování teploty a působení koksu dochází ve strusce k snižování obsahu FeO a současně k narůstání obsahu CaO a MgO. Postupně se ze strusky vyredukuje téměř všechno železo. Ve vysoké peci probíhá také důležitá reakce odsířování surového železa struskou, která tak dosáhne svého konečného chemického složení a označuje se jako struska konečná [4].

Strusky, které pochází z vysokopeční výroby, se obecně liší typem zpracování surovin, použitého paliva a typem vyráběného kovu. Vysokopeční struska je složena převážně z křemičitanů, hlinitokřemičitanů a vápenato-hlinitokřemičitanů. V závislosti na způsobu chlazení roztavené strusky lze získat různé formy strusky, jako je např. expandovaná struska, pěnová struska, paletizovaná struska nebo granulovaná vysokopeční struska [3], [5].

2.1.2 Ocelářenské strusky

Výrobu oceli lze rozdělit na primární a sekundární metalurgii (viz Obr. 3). Primární metalurgie zahrnuje výrobu železa ve vysoké peci, výrobu oceli v kyslíkových konvertorech, elektrických obloukových a tandemových pecích. Dále je zde zařazena výroba předlitků, ingotů a odlitků. Procesy, jako jsou rafinace tekutého surového železa, mimopecní (pánovová) metalurgie a přetavné pochody, patří do sekundární metalurgie [8].



Obr. 3 Schéma metalurgických pochodů [7]

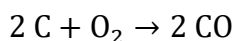
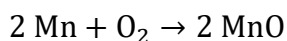
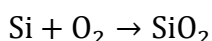
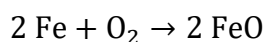
2.1.2.1 Ocelářenské strusky pecní

Pecní struska vzniká jako vedlejší produkt při výrobě oceli v kyslíkových konvertorech, elektrických obloukových nebo tandemových pecích [8].

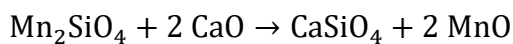
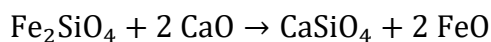
Kyslíkové konvertory (viz Obr. 4) jsou umístěny v integrovaných ocelárnách, spojených s vysokou pecí. Před samotnou oxidací v kyslíkovém konvertoru probíhá předúprava taveniny horkého kovu. Mezi tyto úpravy patří odsíření, odfosfoření nebo odstraňování křemíku. Pro kyslíkové konvertory v Evropě se provádí obvykle pouze odsíření [8], [10].

Vstupní vsázku tvoří roztavené surové železo, ocelový šrot a struskotvorné přísady (vápno, magnezit atd.). Přítomnost ocelového šrotu ve vstupní vsázce je důležitá z hlediska ochlazování pece a udržování teploty okolo 1600 až 1650 °C, aby mohly proběhnout požadované reakce. Cílem zkujňování železa je okysličováním snížit obsah doprovodných prvků (C, Mn, Si, P aj.) v surovém železe. Vznikají oxidy jak plynné (jako například CO a CO₂), které unikají do atmosféry, tak oxidy tekuté, které se shromažďují ve strusce.

Principem procesu výroby oceli v kyslíkovém konvertoru je dmýchání kyslíku do tekutého surového železa. Proud kyslíku vystupující z trysky velkou rychlostí proráží hladinu tekutého kovu a přichází do přímého styku s kovem. V místě styku vzniká tzv. reakční zóna, ve které dochází k rozpouštění kyslíku v kovu a jeho následnému slučování se železem a prvky v něm rozpuštěnými. Probíhají tyto chemické reakce [8], [9]:



Tyto chemické reakce jsou reakce exotermní, vzniká velké množství tepla a tím se zvyšuje teplota reakční zóny a nastává tavení struskotvorných přísad a ocelového šrotu. Velká část kyslíku je spotřebována na vznik FeO. Část FeO přechází do strusky a část slouží k oxidaci doprovodných prvků, které obsahuje kovová lázeň. Produkty oxidace tvoří tekutou strusku. Pokud je pochod kyselý, vzniká struska kyselá, tvořena oxidy FeO, MnO, SiO₂ a jejich sloučeninami. Naopak při zásaditém pochodu vzniká struska zásaditá, ve které dochází k rozpouštění vápna a tím i vytěsňování FeO a MnO z křemičitanů. Rovnice jsou popsány níže [9], [11].

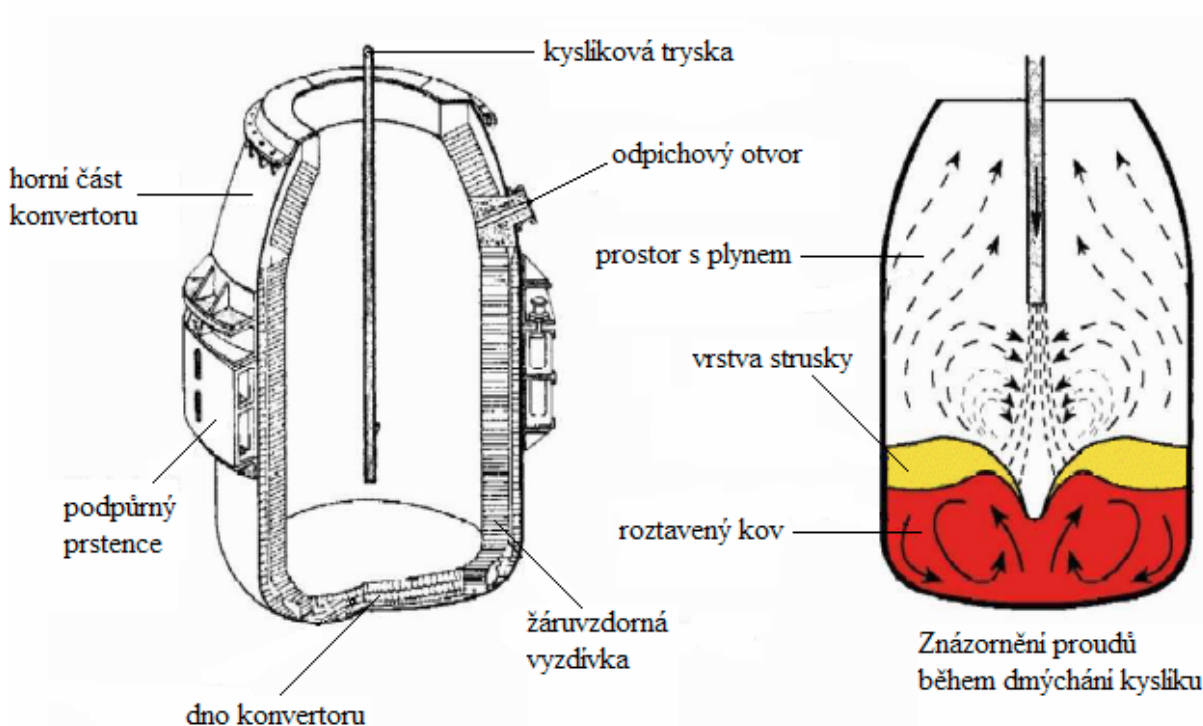


Nejdůležitější chemickou reakcí je oxidace uhlíku, tzv. oduhličení. Uhlík rozpuštěný v oceli se spaluje za vzniku oxidu uhelnatého, což způsobí zvýšení teploty na 1600–1700 °C (teplota v peci je pečlivě sledována po celou dobu dmýchání kyslíku). Šrot se tak roztaví a obsah uhlíku v roztaveném železe se sníží. Na konci dmýchacího cyklu se odebírají vzorky roztaveného kovu a testuje se jejich chemické složení. Jakmile je dosaženo požadovaného

chemického složení, je kyslíková tryska vytažena z pece nahoru. Struska vznikající při procesu výroby oceli plave na povrchu roztavené oceli.

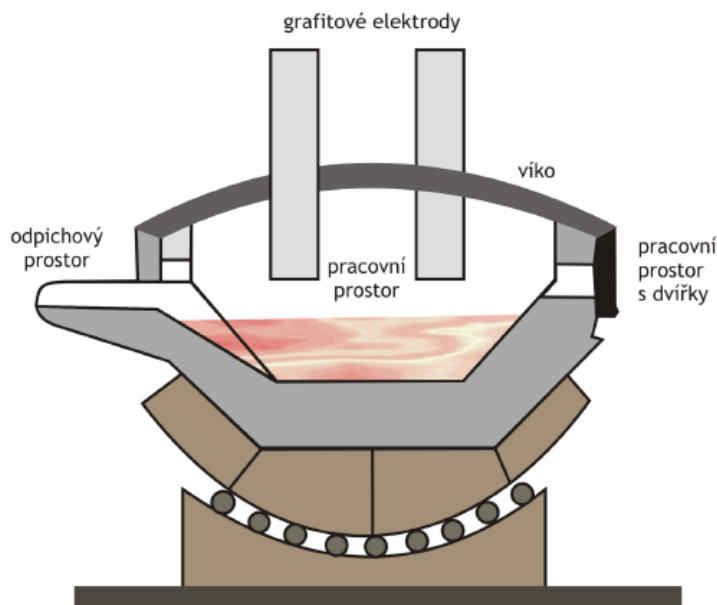
Kyslíkový konvertor je nakloněn v jednom směru, aby bylo možné ocel odlít do pánví. Poté, co je veškerá ocel odstraněna z kyslíkové pece, je konvertor znovu nakloněn v opačném směru pro odlití strusky do pánví.

Ocel vyráběná v kyslíkovém konvertoru může být podrobena další rafinaci v sekundární rafinační jednotce nebo může být odeslána přímo do kontinuálního odlévacího zařízení, kde tuhnou polotovary (bloky, sochory nebo desky) v integrovaných ocelárnách [8], [11].



Obr. 4 Kyslíkový konvertor [12]

Dalším způsobem výroby oceli je výroba v **elektrické obloukové peci** (Obr. 5). Elektrické obloukové pece byly dlouho používány především k výrobě legovaných a ušlechtilých ocelí, dnes jsou však využívány také jako zařízení k rychlému roztavení ocelového odpadu a výrobě surové oceli. Elektrická oblouková pec využívá místo plyných paliv elektrický oblouk, který vzniká mezi elektrodami. Vnější část obloukové peci je tvořena oknem a pláštěm, které jsou vyrobeny z ocelového plechu, samotná pec je vyzděna žáruvzdorným materiálem na bázi cihel a magnezitu [8], [11].



Obr. 5 Elektrická oblouková pec [11]

Proces výroby v obloukové peci lze rozdělit na následující etapy [11]:

- zavážení vsázky,
- tavení vsázky,
- oxidace a redukce,
- odpich oceli.

První fází výroby je zavážení vsázky, kterou tvoří ocelový šrot, surové železo a vápno. Dále je do vsázky přidána železná ruda, která slouží k oxidaci doprovodných prvků. Vsázka je tavena působením tepla generovaného z elektrického oblouku, který vzniká mezi grafitovými elektrodami. Jak je vsázka postupně tavena, elektrody jsou ponořeny hlouběji do vsázky. Už v této fázi dochází k částečné oxidaci doprovodných prvků a tím i vzniku strusky. Během procesu oxidace dochází nejdříve k odfosfoření kovové lázně a odebírání strusky z povrchu taveniny. Poté nastává oxidace dalších prvků a uhlíku železnou rudou obsaženou ve vsázce nebo dmýcháním kyslíku do lázně pomocí trysky. Vzniklé oxidy jsou slučovány s vápnem za vzniku nové strusky. Po oxidační fázi nastává fáze redukční, kde dochází k odsíření a nalegování lázně [8], [11].

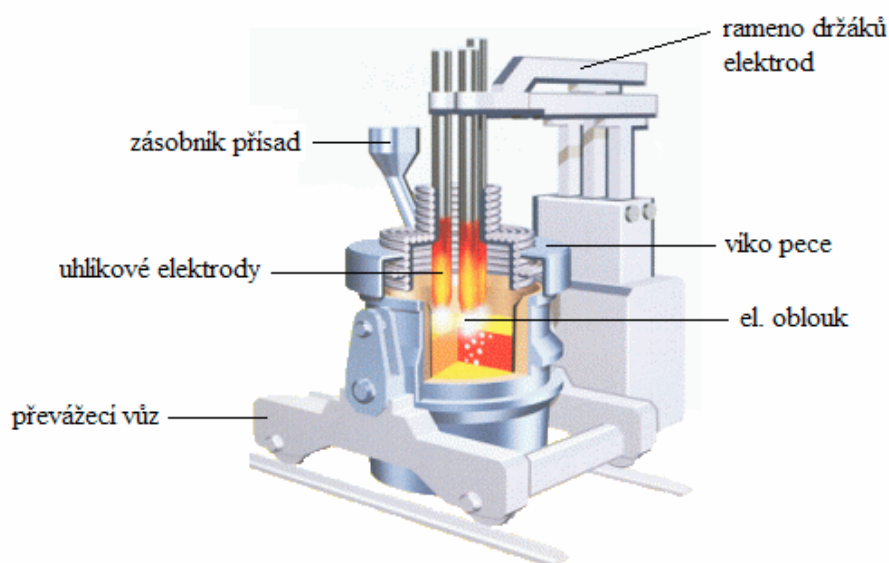
Jakmile je dosaženo požadovaného chemického složení oceli, je elektrická oblouková pec nakloněna a struska i ocel jsou z pece odlévány do samostatných pánví. Ocel je poté vedena do sekundární metalurgie k rafinaci. Roztavená struska se přivádí do jednotky na zpracování strusky pomocí pánví nebo nosičů struskové nádoby [8].

2.1.2.2 Ocelářenské strusky pánvové

Po dokončení operací primární metalurgie výroby oceli lze ocel vyráběnou v kyslíkových konvertorech nebo v obloukové peci dále rafinovat pro získání požadovaného chemického složení. Tyto rafinační procesy představují operace sekundární metalurgie výroby oceli. Struska pocházející z těchto pochodů se označuje jako pánvová. Mezi nejdůležitější funkce sekundárních rafinačních procesů patří finální odsíření, odplyňování kyslíku, dusíku a vodíku, odstraňování nečistot a finální oduhličení (provádí se pro ultralehké uhlíkové oceli) [10].

Pro rafinaci oceli se využívají pánvové pece (viz Obr. 6), které, stejně jako obloukové pece, obsahují grafitové elektrody, mezi kterými vzniká elektrický oblouk sloužící k ohřevu oceli v peci. Pánvová pec je opatřena potrubím, kterým je vstřikován plyný argon pro míchání a homogenizaci kapalné oceli v peci. Do pece jsou vstřikovány odsířovací činidla jako je Ca, Mg aj. Přidáním křemíku a hliníku během dezoxidace vzniká oxid křemičitý (SiO_2) a oxid hlinitý (Al_2O_3), jež jsou později absorbovány struskou generovanou rafinačním procesem [8].

Není možné provést lití tak, aby byla zaručena plná výtěžnost, a proto v lící pánvi i po odlití nějaké množství oceli zůstane. Struska je spolu s neodlitým zbytkem oceli shromažďována v tzv. struskové pánvi, která se odváží k chladicímu poli, kde je struska, včetně kovového podílu, chlazena vodou. Z takto ochlazené strusky je poté magneticky odseparován kovový zbytek a struska se podrobuje případnému dalšímu zpracování, kterým je drcení a třídění na frakce, nebo je odvezena k trvalému skládkování [8].



Obr. 6 Schéma pánvové pece [12]

2.2 Chemické složení metalurgických strusek

Znalost chemického složení metalurgických strusek hraje klíčovou roli v jejich druhotném využití. Chemické vlastnosti metalurgických strusek jsou charakterizovány procesy, z kterých dané strusky pocházejí [8].

2.2.1 Chemické složení vysokopecních strusek

Vysokopecní struska je tvořena převážně oxidy vápníku, křemíku, hliníku, hořčíku, manganu, železa a ale také sulfidy (CaS , MgS , BaS , MnS , Na_2S , K_2S). Chemické složení je ovlivněno jak složením kovonosné rudy, tak i struskotvornými přísadami. Struska si své chemické složení vytváří během své přítomnosti ve vysoké peci. Jelikož má struska nízkou hustotu, lze ji dobře oddělit od kovové lázně při odpichu z vysoké pece. Teplota strusky ve vysoké peci dosahuje maximální teploty až $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ [13].

Struska v roztaveném stavu, kdy se projevuje její vliv na metalurgický pochod, by měla tvořit skelnou fázi, jejíž parametry jsou dány chemickým složením a teplotou. Fázové složení strusky, které vzniká při přechodu z taveniny do pevného stavu, je důležité pro její další využití. Fázové složení je závislé jak na chemickém složení, tak na podmínkách, které vznikly při chlazení strusky, jako je např. rychlost chlazení. Pokud je rychlost chlazení vysoká, vzniká amorfni stav, který je dán vysokým obsahem oxidu křemičitého [13].

2.2.2 Chemické složení ocelářenských strusek

Ocelářská struska vykazuje různé složení, což je dáno různorodostí výrobních procesů. Na rozdíl od vysokopecních strusek obsahují ocelářské strusky více oxidů železa a oxidu vápenatého a méně oxidu hlinitého. Chemické složení pecní a pánvové strusky je uvedeno v Tab. 1 [8], [13].

Pecní strusky pocházející z výroby oceli v kyslíkových konvertorech, obloukových a tandemových pecích jsou tvořeny struskotvornými složkami vsázky. Mezi tyto složky patří vápno, magnezit, produkty oxidace doprovodných prvků ze surového železa (FeO , MnO , SiO_2 , P_2O_5) a také oxidy pocházející z vyzdívky pánve (MgO , Al_2O_3), která se během výroby opotřebovává. Železo se v pecní strusce vyskytuje nejen ve formě oxidů FeO a Fe_2O_3 , ale také ve formě elementární. Pecní strusky jsou zásadité s obsahem CaO okolo 45 – 55 hm. % a oxidační s obsahem železa 10 – 35 hm. % [14].

Pánvová struska vznikající v sekundární metalurgii obsahuje oxidy (MgO , CaO , SiO_2 , Al_2O_3) z procesu dezoxidace, jenž se provádí při odpichu oceli do pánví. Dále tuto strusku

tvoří oxidy pocházející z vyzdívky pánve a také podílem pecní strusky, která se do pánvové strusky dostává při odlévání oceli do pánví. Množství pánvové strusky je potřeba minimalizovat, jelikož jsou zdrojem P_2O_5 a redukcí dochází ke zvýšení fosforu v oceli.[14].

Tab. 1 Chemické složení pánvových a pecních strusek [8]

| Pánvové strusky | | Pecní strusky | |
|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------|
| Oxidy | hm. % | Oxidy | hm. % |
| CaO | 47,52 | CaO | 39,40 |
| Al ₂ O ₃ | 22,59 | FeO | 30,23 |
| FeO | 7,61 | SiO ₂ | 11,97 |
| MgO | 7,35 | MgO | 9,69 |
| SiO ₂ | 4,64 | MnO | 2,74 |
| MnO | 2,28 | Al ₂ O ₃ | 2,16 |
| Cr ₂ O ₃ | 1,00 | P ₂ O ₅ | 1,00 |
| TiO ₂ | 0,37 | TiO ₂ | 0,40 |
| P ₂ O ₅ | 0,09 | Na ₂ O | 0,25 |
| Na ₂ O | 0,06 | Cr ₂ O ₃ | 0,20 |
| K ₂ O | 0,02 | K ₂ O | 0,05 |
| ZnO | 0,01 | Cl ₂ | 0,01 |
| Ztráta žiháním | 6,20 | Ztráta žiháním | 1,80 |

2.3 Využití metalurgických strusek

Metalurgické strusky pocházející z výroby železa a oceli mají vlivem využití různých způsobu výroby různé parametry, podle kterých se liší jejich druhotné využití.

2.3.1 Využití vysokopecních strusek

Vysokopecní struska nachází uplatnění především v cementářském průmyslu, kde se využívá jako tzv. struskový cement. Struskový cement je kombinace portlandského cementu a mleté strusky anebo se jedná o samotnou mletou strusku. Hlavní problém, který je spojen s použitím vysokopecní strusky je její vlhkost, z tohoto důvodu je potřeba strusku dehydratovat před jejím použitím. Cement s přídavkem vysokopecní strusky vykazuje vyšší pevnost, nižší propustnost, lepší odolnost proti chemickým vlivům a také odolnost vůči mrazu a mořské vodě [15].

Další uplatnění nachází vysokopecní struska při stavbě pozemní komunikace. Zde se vysokopecní struska používá jako kamenivo do betonových směsí, které tvoří základní

podkladovou vrstvu. Výhodou využití vysokopecní strusky je její odolnost a schopnost stabilizovat vlhkou a měkkou podkladovou zeminu během výstavby. Vlastnosti vysokopecní strusky, lze zlepšit kombinací s jiným typem strusky. Například kombinací vysokopecní a LD (Linz-Donawitz) ocelářenské strusky lze dosáhnout ke zlepšení vlastností jako je pevnost a odolnost proti mrazu a tání [15].

2.3.2 Využití ocelářenských strusek

Ve většině zemí je 75–80 % ocelářenských strusek znovu využito pro různé účely. Oblasti využití se liší podle určitých podmínek každé země a závodu. Nejčastějším využitím ocelářenské strusky je její zpracování na kamenivo, které se využívá jako podkladová vrstva ve stavebnictví a také jako kamenivo do pozemní komunikace [13], [16].

Ocelářenskou strusku, lze díky svojí vysoké stabilitě, tvrdosti a pojivovým vlastnostem využít při výrobě asfaltového betonu. Ve studii dle Kehagia z roku 2009 byla zkoumána odolnost asfaltového betonu proti opotřebení. Byly porovnávány dva druhy asfaltového betonu, jeden obsahující ocelářenské kamenivo a druhý s obsahem přírodního kameniva. Ze studie vyplývá, že asfaltový beton s ocelářenským kamenivem má vyšší odolnost proti smyku než beton s přírodním kamenivem. Nevýhodou využití ocelářenských strusek jsou vyšší náklady na dopravu a to okolo 20 % než u betonu s přírodním kamenivem. Vyšší náklady jsou způsobeny vysokou měrnou hmotností a objemovou roztažností, způsobenou volným oxidem vápenatým. Objemové expanzi lze zabránit procesem zvětrávání. Ocelářenské kamenivo má vyšší pevnost v tahu a vyšší hustotu než vápencové kamenivo, a proto dosáhlo ve studii lepších výsledků. Dále také díky hranatému tvaru ocelářenských strusek dochází k těsnějšímu vzájemnému spojení a tím i k zvýšení odolnosti asfaltového povrchu proti formování stopy kola [16], [17].

Další oblastí pro využití ocelářenských strusek je železnice. Zde je ocelářenská struska využita jako štěrk, tvořící podkladovou vrstvu kolejnic, do níž jsou zapuštěny pražce. Štěrk slouží k rozložení svislého zatížení a také rovněž poskytuje pružnost kolejnicím a díky tomu zajišťuje při vyšší rychlosti vlaku pohodlí pro cestující. Dále také brání růstu rostlin a chrání kolejnice před mrazem [16].

2.4 Stanovení chemického složení strusek

Využití a ekologická nezávadnost strusek úzce souvisí s jejich chemickým složením. Proto je třeba sledovat složení strusek jak v pevném stavu (což je předmětem předkládané diplomové práce), tak jejich vodných výluhů.

2.4.1 Elementární analýza

Elementární analýza je využívána pro určení, jaký prvek je v daném materiálu (kvalitativní analýza), nebo pro určení množství daného prvku ve vzorku (kvantitativní analýza). V obou případech je analýza nezávislá na struktuře nebo funkční skupině. Vzorky pro elementární analýzu mohou být pevné, kapalné i plynné. V závislosti na použité technice se vzorky upravují spalováním nebo reakcí s kyselinou [18].

Obsah uhlíku a síry může být stanoven různými technikami jako je optická emisní spektrometrie, rentgenová spektrometrie atd. Pro vyšší citlivost a přesnost je využívána spalovací metoda, která probíhá v indukční peci (Obr. 7). V tomto zařízení je stanoven celkový obsah uhlíku (TC – Total Carbon) a celkový obsah síry (Total Sulphur – TS) [19].

Vzorek je spalován ve spalovacím kelímku vystaveném vysokofrekvenční indukci. Do spalovacího kelímku je navážen vzorek společně s wolframem, který slouží jako akcelerátor hoření. Působením indukce vzniká v kelímku teplo, a také současně v peci proudí kyslík, který oxiduje uhlík na CO_2 a síru na SO_2 . Tyto plyny jsou vedeny do infračerveného detektoru [19].



Obr. 7 Indukční spalovací pec [autor]

Princip infračerveného detektoru (IR) je ve využívání schopnosti plynů se dvěma nebo více atomy absorbovat infračervené světlo. V IR detektoru je plyn detekován měřením absorpce na určité frekvenci infračerveného záření, která odpovídá vibraci nebo rotaci molekulární vazby mezi rozdílnými atomy. S nárůstem koncentrace měřeného plynu se snižuje úroveň výstupního signálu z IR senzoru. Mezi výhody IR detektoru patří dobrá selektivita a měření v atmosféře za přítomnosti kyslíku. Nevýhodou je vyšší cena [20].

Touto metodou se stanovují obsahy uhlíku a síry v ocelích, litinách, neželezných slitinách, struskách, odpadních materiálech ze sléváren, ale i nanomateriálech a organických materiálech [21].

2.4.2 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF) je spektrometrická technika, která umožňuje jak kvantitativní, tak kvalitativní analýzu pro širokou škálu materiálů. Metoda XRF je založena na procesu ozařování vzorku primárními rentgenovými paprsky a následné analýzy sekundárního záření emitovaného samotným vzorkem [22].

Výhodou rentgenové fluorescenční spektrometrie je možnost analyzovat nevodivé vzorky, dále poměrně malá citlivost na vady vzorku jako jsou trhliny, vměstky apod., rychlá příprava vzorku a jeho stálost při ozařování. Naopak nevýhodou XRF analýzy je vyšší pořizovací cena spektrometru a nepříjemnosti spojené se stanovováním lehkých kovů, kdy je potřeba větší rozměr vzorku [23].

2.4.2.1 Vznik rentgenového záření

Rentgenové záření je elektromagnetické záření s vlnovou délkou (λ) mezi 0,01 a 10 nm. Energie záření (E) může být vyjádřena v elektronvoltech (eV) a je přímo úměrná frekvenci vibrací a nepřímo úměrná vlnové délce, s výjimkou některých konstant:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda \cdot e} \quad (1)$$

kde E – energie záření (eV)

h – Plankova konstanta (Pa·s)

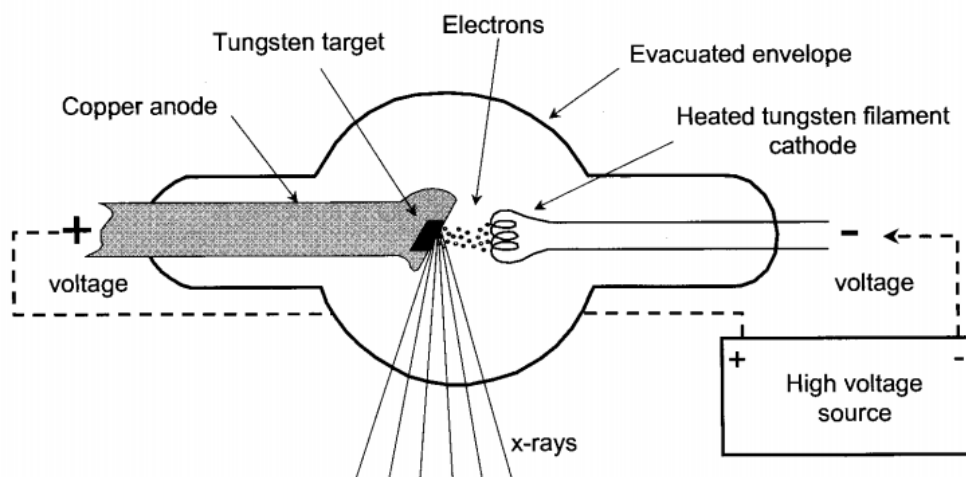
c – rychlost světla ve vakuu ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

λ – vlnová délka rentgenových paprsků (nm)

e – náboj elektronu (C) [22]

Ve spektrometrech XRF se rentgenové záření generuje v trubici za vysokého vakua, která se nazývá rentgenová lampa neboli rentgenka (viz Obr. 8). Rentgenová lampa je tvořena katodou (wolframové vlákno) a anodou (kovový terčik), mezi které je vloženo napětí. Wolframové vlákno se zahřívá průchodem stejnosměrného proudu, důsledkem toho zahřívání se vytváří hustý oblak elektronů kolem samotného vlákna. Část elektronů, které se nepodílejí na procesu zrychlení, je zachycena pastí umístěnou kolem samotného vlákna. Kinetická energie

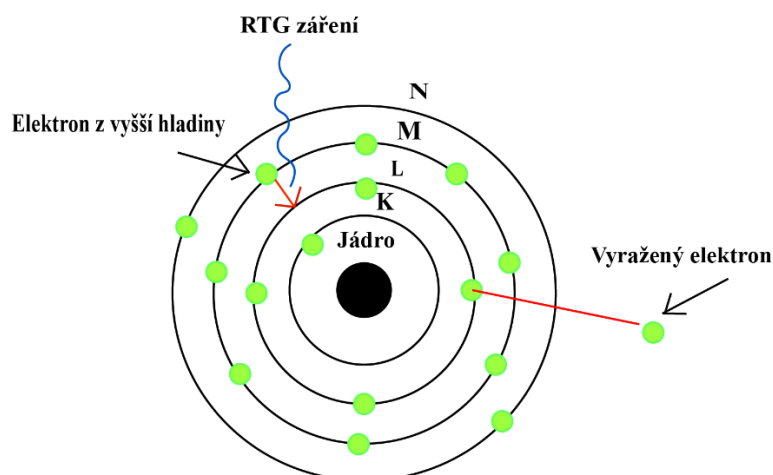
elektronů, které zasáhly anodu, se transformuje na tepelnou energii, která se rozptýlí chladicím systémem (obvykle cirkulací vody) a částečně jako rentgenové záření, které odchází z lampy okénkem vytvořeným z tenkého plátku materiálu co nejvíce transparentního pro rentgenové záření [22].



Obr. 8 Rentgenová lampa [20]

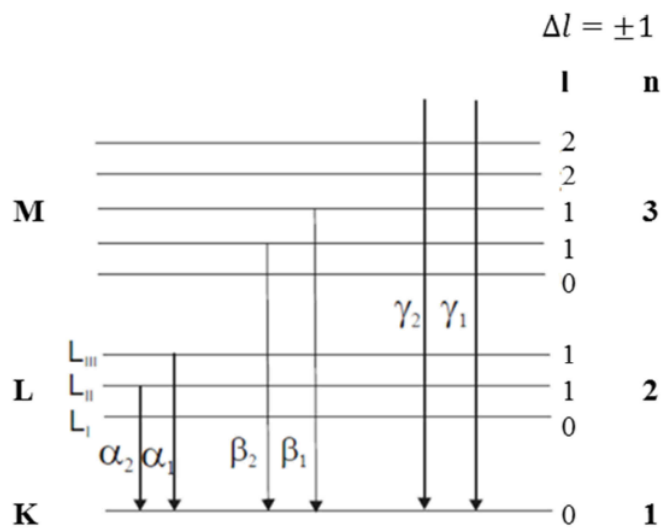
2.4.2.2 Interakce RTG záření s hmotou

Při dopadu rentgenového záření na vzorek dochází k interakci atomu vzorku s fotonem tohoto záření. Pokud má záření dostatečnou energii, dochází k vyražení elektronu z vnitřní slupky atomu K, L, M atd. Na uvolněné místo po vyraženém elektronu přeskočí elektron z vyšší energetické hladiny (Obr. 9). Rozdíl mezi těmito hladinami je vyzářen formou rentgenového záření. Toto záření se projeví ve výsledném spektru charakteristickou čarou [19], [24]



Obr. 9 Vznik rentgenového záření [autor]

Jednotlivé přechody elektronů z vyšších energetických hladin na nižší se řídí kvantovými pravidly. Skupiny spektrálních čar odpovídající hladině, na kterou elektron přeskočí, se nazývají série. Při přechodu elektronu na hladinu K vznikají spektrální čary K série, při přechodu na hladinu L vznikají L série atd. (Obr. 10). Intenzity jednotlivých spektrálních čar jsou označovány dolními indexy ($K_\alpha, K_\beta, L_\alpha, L_\beta$). Přechodem na slupku K a L vznikají nejintenzivnější spektrální čary, které jsou nejvíce využívány pro analytické účely [19], [24].



Obr. 10 Znáznornění přechodů elektronu mezi energetickými hladinami [23]

2.4.2.3 Typy XRF spektrometrů

Spektrometry rentgenové fluorescenční spektroskopie se dělí na dva typy, a to vlnově disperzní (WDXRF) a energiově disperzní (EDXRF) spektrometr. V případě vlnově disperzního spektrometru je analýza destruktivní, jelikož je potřeba obvykle vzorek rozemlít a následně smíchat s organickými pojivy, aby byla získána prášková peleta, která se následně podrobí analýze. Analýza energiově disperzním spektrometrem naopak nevyžaduje žádnou přípravu vzorku, je tedy nedestruktivní [22].

Ve **vlnově disperzním spektrometru** dopadá záření emitované ze vzorku na analyzovaný krystal (Obr. 11). Krystal rozptýlí záření podle Braggova zákona a vede jej do detektoru, který je umístěn tak, aby detekoval určitou vlnovou délku záření. Pro detekci záření se využívají plynově proporcionální a scintilační detektor. Proces rozptylu rentgenového záření se řídí Braggovým zákonem:

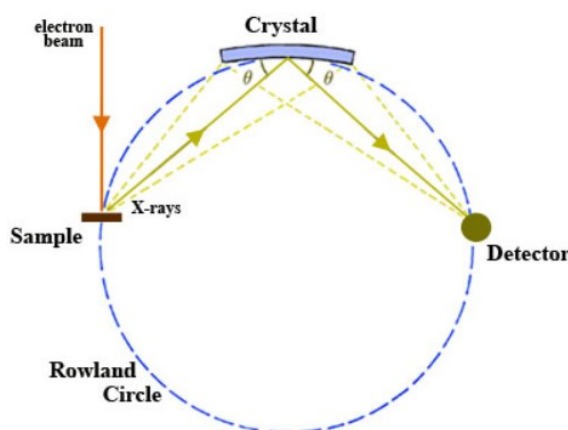
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2)$$

kde d je mřížkový parametr krystalu (nm)

θ – hodnota úhlu dopadu a difrakce (odraz podle Bragga) ($^{\circ}$)

n – řád odrazu (-)

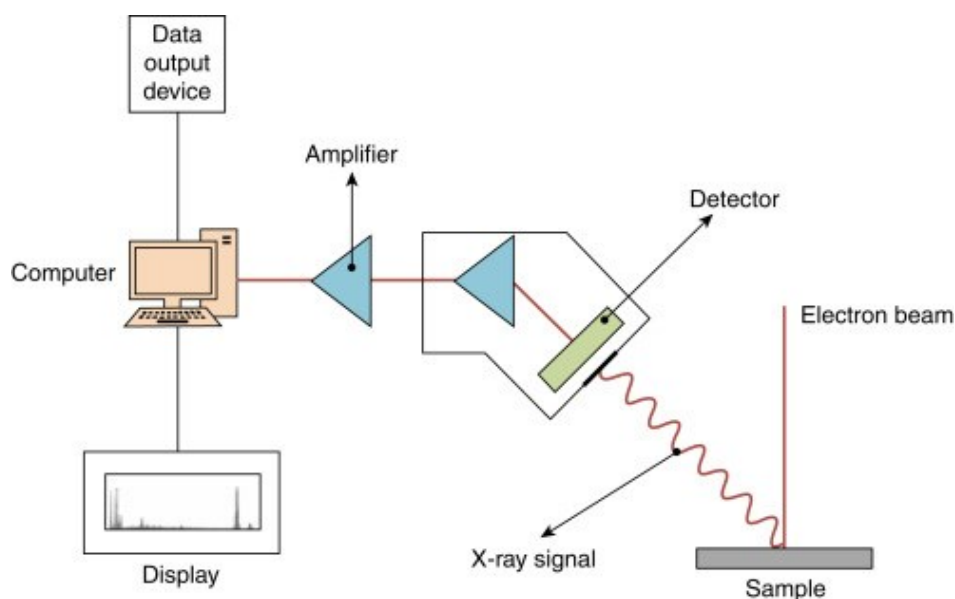
λ – vlnová délka dopadajícího a odraženého záření (nm) [22].



Obr. 11 Schéma vlnově disperzního spektrometru [26]

Vlnově disperzním spektrometrem lze analyzovat celé spektrum vyzářené z materiálu. Energiově disperzní spektrometr analyzuje celé spektrum prvek po prvku na základě specifické vlnové délky pro konkrétní prvek. Díky tomu je analýza prováděna s větší přesností a nižšími detekčními limity; to však způsobuje delší dobu měření [22], [27].

V **energiově disperzním spektrometru** (Obr. 12) dopadá emitované rentgenové záření ze vzorku přímo na polovodičový detektor. Tento detektor je schopný analyzovat prvky v celé periodické tabulce nebo v jejich vybraných částech současně. Jako zdroje záření se používají rentgenová lampa nebo radionuklidy. Pro tento typ spektrometru je k detekci záření využíván polovodičový detektor [21].



Obr. 12 Schéma energiově disperzního spektrometru [28]

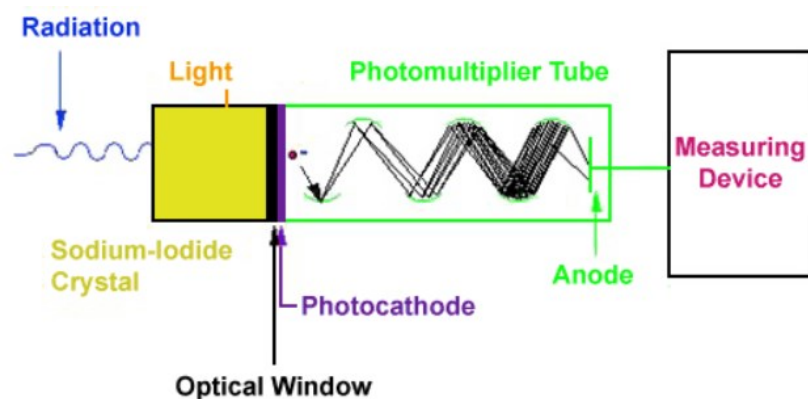
2.4.2.4 Detektory rentgenového záření

V rentgenové spektrometrii se nejčastěji využívají 3 typy detektorů: polovodičový, scintilační a plynový detektor.

V **polovodičovém detektoru** je polovodičem obvykle křemíkový krystal vhodně dopovaný různými prvky jako je P, Al, B nebo Li, ale mohou být použity i jiné krystaly, např. germanium nebo diamant. Při dopadu fotonu na krystal vznikne uvnitř materiálu pár „elektron-díra“. Elektrony se pohybují směrem ke kladnému pólu a zanechávají za sebou díry, které se pohybují k zápornému pólu. Počet párů „elektron-díra“ je úměrný energii fotonu [22].

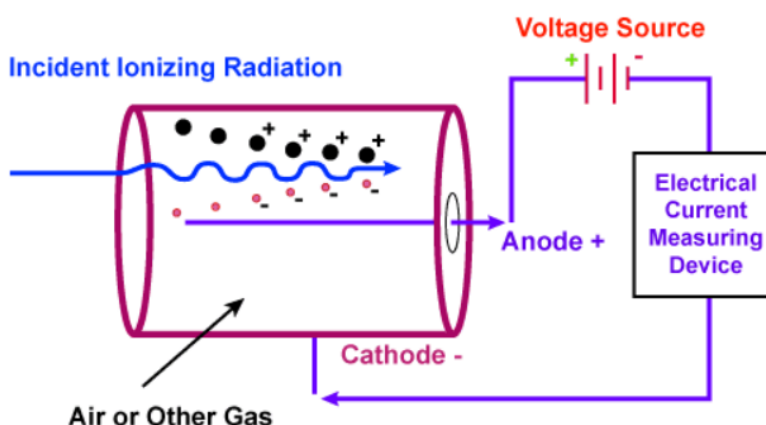
Výhodou polovodičového detektoru je schopnost analyzovat v reálném čase celé rentgenové spektrum emitované vzorkem. Nevýhody jsou spojeny se třemi příčinami. Detektor musí být chlazen kapalným dusíkem jako ve starých měřících. Energetické rozlišení často neumožňuje účinně oddělit některé rentgenové spektrální čáry. Dále není možné ozařovat vzorek zvláště vysokým výkonem, protože při zvýšení počtu detekovaných rentgenových fotonů také zvyšuje mrtvou dobu detektoru [22].

Scintilační detektor je tvořen krystalem NaI, který je dopovaný thaliem (Obr. 13). Při dopadu rentgenového záření dochází k vyražení elektronu ze slupky atomu krystalu. Při následné excitaci elektronu dojde k vyzáření fotonu. Vyzářený foton je poté detekován fotonásobičem, kdy intenzita elektrických pulzů z něj vystupujících je úměrná energii rentgenového záření [25],[30].



Obr. 13 Schéma scintilačního detektoru [29]

Principem **plynového detektoru** je fotoionizace molekul nebo atomů plynů s následnou separací a sběrem vlivem elektrického pole (Obr. 14). Detektor je tvořen válcovou komorou, která je plněna plynem (Ar nebo He). Uvnitř komory je umístěn drát sloužící jako anoda. Při průchodu rentgenového záření vznikají páry iontů a elektronů v důsledku fotoionizace. Vlivem rozdílu potenciálu mezi komorou a anodou jsou elektrony urychlovány směrem k anodě, kde dochází k vzniku elektrického impulzu, který je úměrný energii fotonu [30].



Obr. 14 Schéma plynového detektoru [29]

2.5 Statistické metody

2.5.1 Korelační a regresní analýza

Principem korelační analýzy je posuzování vlivu nezávislých znaků na změnu závislých znaků. Podle počtu korelovaných znaků lze dělit korelaci na jednoduchou, která popisuje závislost dvou znaků a na mnohonásobnou, která popisuje závislost více než dvou znaků. Dále

lze korelaci dělit podle změny zkoumaných znaků na korelaci kladnou a zápornou. Při kladné korelaci dochází při zvyšování hodnoty jednoho znaku ke zvyšování hodnoty druhého znaku. U záporné korelace dochází ke změně obdobně, ale nedochází k zvyšování hodnot znaků ale ke snižování [31].

Korelační závislost popisuje korelační a regresní analýza. Korelační analýza posuzuje přítomnost závislosti, ověřuje hypotézy o statistické významnosti závislosti a také stanovuje jaká je těsnost závislosti. Regresní analýza vytváří matematicky model závislosti a stanovuje jeho potřebné parametry. Dále také ověřuje vhodnost využití tohoto modelu [31].

Korelační a regresní modely mají určité odlišnosti v postavení jednotlivých veličin. U korelačních modelů je to závislost mezi jednotlivými proměnnými, kdy není určeno, která proměnná je nezávislá a která závislá. Informace o závislosti jsou získávány měřeními a jejich hodnoty nejsou ovlivnitelné vlivem laboranta. U regresních modelů je tomu naopak, zde je nezávislá hodnota předem určena laborantem [31].

Metoda využívající se pro proložení bodů grafu přímkou se nazývá **lineární regrese**. Přímka lineární regrese je obecně popsána následující rovnicí:

$$y = a \cdot x + b \quad (3)$$

kde x je nezávislá proměnná, y je proměnná závislá, a je směrnice přímky a b je její úsek.

Koeficienty regresní přímky se počítají tzv. metodou nejmenších čtverců, jejíž výpočet je:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i - n \cdot \sum_{i=1}^n (x_i \cdot y_i)}{(\sum_{i=1}^n x_i)^2 - n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2} \quad (4)$$

$$b = \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^n y_i - a \cdot \sum_{i=1}^n x_i \right) \quad (5)$$

Míru lineární závislosti udává **korelační koeficient (r)**, který nabývá hodnot od -1 do 1. V případě že se hodnota korelačního koeficientu blíží 1 nebo -1, jedná se o silnou lineární

závislost. Pokud se však jeho hodnota blíží k nule, pak se v daných datech lineární závislost nenachází. Korelační koeficient se vypočítá z následujícího vztahu:

$$r = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n (x_i \cdot y_i) - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{\{[n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2] \cdot [n \cdot \sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2]\}} \quad (6)$$

Před provedením regresní analýzy je potřeba posoudit, zda daný soubor dat neobsahuje **vlivné body**. Mezi vlivné body se řadí odlehlé hodnoty, které se výrazně liší od ostatních na ose y, a extrémní body, které se výrazně liší od ostatních bodů na ose x. Vlivná data lze dále dělit na hrubé chyby, body s vysokým vlivem a body se zdánlivým vlivem. Hrubé chyby jsou způsobeny nevhodným nastavením extrémních hodnot nebo měřenou veličinou, která vybočuje z pozorování. Body s vysokým vlivem jsou takové body, které byly přesně změřeny a jsou vybrány s cílem rozšíření predikčních schopností modelu. Body se zdánlivým vlivem jsou způsobeny nesprávným navržením regresního modelu. Zda soubor dat obsahuje vlivné body lze identifikovat např. pomocí grafů jako je L-R graf, Williamsův graf, Pregibonův graf atd. [32].

2.5.2 Párový test

Párový test se řadí mezi statistické parametrické testy, které vyžadují specifické rozdělení. Principem párového testu je porovnání dvou středních hodnot na sobě závislých výběrů, které mají normální rozdělení. V případě normálního rozdělení souboru lze použít tzv. párový t-test, kde testovací kritérium t je dáno podílem průměru rozdílu a směrodatné odchylky [31].

$$t = \frac{|\bar{d}| \cdot \sqrt{n}}{s_{\bar{d}}} \quad (7)$$

kde $s_{\bar{d}}$ je směrodatná odchylka, \bar{d} je rozdíl průměru a n je počet dat.

Směrodatná odchylka je dána vztahem:

$$s_{\bar{d}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n - 1}} \quad (8)$$

3 PRAKTICKÁ ČÁST

3.1 Experimentální materiál

Pro analýzu chemického složení bylo zvoleno 12 standardů a 6 vzorků ocelářenských strusek. Standardy byly vyrobeny ve výzkumném ústavu Nová Huť, Ostrava a jejich certifikované složení je uvedené v Tab. 2. Vzorky ocelářenských strusek (viz. Obr. 15) byly získány ze dvou různých oceláren (ozn. I a II) a také z různých způsobů výroby (viz Tab. 3).

Tab. 2 Certifikované chemické složení standardů

| č. stand. | Fe _{celk.} | MnO | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | Cr ₂ O ₃ | S | FeO | C |
|--------------|---------------------|-------|------------------|-------|-------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|------|-------|------|
| hm. % | | | | | | | | | | | | |
| 142 | 16,52 | 12,09 | 22,16 | 29,56 | 5,38 | 3,13 | 2,08 | 0,69 | 0,55 | 0,07 | 16,89 | 0,41 |
| 143 | 14,53 | 2,84 | 4,88 | 42,90 | 5,29 | 0,50 | 16,71 | 0,15 | 0,97 | 0,08 | 8,62 | 1,05 |
| 145 | 27,97 | 9,26 | 22,43 | 20,85 | 2,71 | 2,39 | 2,05 | 0,56 | 0,99 | 0,09 | 30,46 | 0,31 |
| 146 | 20,30 | 5,52 | 11,38 | 40,56 | 5,47 | 4,29 | 2,11 | 0,39 | 0,69 | 0,17 | 18,47 | 1,10 |
| 149 | 14,09 | 3,74 | 8,42 | 9,85 | 2,89 | 3,36 | 0,03 | 0,22 | 53,81 | 0,04 | 8,12 | 0,29 |
| 150 | 24,23 | 8,16 | 15,69 | 21,77 | 14,46 | 3,23 | 0,62 | 0,15 | 1,74 | 0,04 | 27,30 | 0,31 |
| 151 | 14,94 | 8,44 | 15,97 | 34,83 | 5,05 | 2,06 | 7,92 | 0,53 | 0,65 | 0,08 | 0,14 | 0,37 |
| 152 | 14,40 | 4,85 | 15,91 | 21,95 | 6,17 | 2,60 | 0,12 | 0,37 | 28,67 | 0,03 | 12,79 | 0,31 |
| 153 | 7,09 | 4,47 | 12,12 | 15,17 | 16,68 | 3,37 | 0,01 | 2,26 | 36,50 | 0,04 | 8,05 | 0,56 |
| 154 | 10,65 | 28,00 | 48,67 | 1,15 | 2,44 | 3,68 | 0,03 | 0,27 | 1,54 | 0,07 | 13,36 | 0,25 |
| 155 | 13,17 | 3,91 | 19,19 | 34,35 | 4,70 | 10,20 | 4,26 | 0,38 | 0,68 | 0,12 | 0,11 | 0,39 |
| 156 | 16,35 | 3,81 | 15,20 | 34,66 | 4,66 | 7,80 | 5,98 | 0,36 | 0,75 | 0,11 | 0,14 | 0,34 |

Tab. 3 Vzorky ocelářenských strusek

| Označení vzorku | Ocelárna | Typ strusky |
|-----------------|----------|--------------|
| A | I | Tandemová |
| B | I | Pánvová |
| C | II | Pánvová |
| D | II | Konvertorová |
| E | II | Konvertorová |
| F | I | Pánvová |

A



B



C



D



E



F



Obr. 15 Fotografie vzorků ocelářenských strusek

3.2 Experimentální metody

V této kapitole budou popsány jednotlivé postupy analýzy standardů a vzorků ocelářenských strusek. K stanovení chemického složení strusek byla využita rentgenová fluorescenční analýza. Dále byla využita elementární analýza k stanovení uhlíku a síry ve standardech a vzorcích strusky.

3.2.1 Elementární analýza

Elementární analýzou v indukční peci analyzátoru ELTA CS 2000 (viz Obr. 7) byl stanoven obsah uhlíku a síry v ocelářenských struskách. Analýza byla provedena v keramických spalovacích kelímcích (Obr. 16), které bylo nutno před vlastním měřením vyžít v peci při teplotě 1000 °C s výdrží 2 hodin.

Pro analýzu bylo do spalovacího kelímku naváženo 250 mg vzorku. Elementární analýzou v indukční peci lze stanovit pouze pevné vzorky, které vykazují vodivost. Z tohoto důvodu bylo k vzorku přidáno čisté práškové železo (0,8 g), které je na rozdíl od strusek vodivé. Dále byl přidán k vzorku wolfram (1,6 g) jako akcelerátor hoření. Takto připravený vzorek ve spalovacím kelímku byl umístěn do indukční pece. Výsledky elementární analýzy standardů a vzorků jsou uvedené v Tab. 4.



Obr. 16 Spalovací kelímky

3.2.2 Stanovení ztráty žíháním

Před stanovením chemického složení ocelářenských strusek pomocí rentgenové fluorescenční analýzy, bylo provedeno stanovení ztráty žíháním. Základní postup stanovení byl následující. Nejprve byly jednotlivé žíhací kelímky označeny a zváženy na analytických vahách s přesností na 4 desetinná místa. Poté byl stejným způsobem navážen 1 g vzorku do již zváženého žíhacího kelímku. Takto připravené kelímky se vzorkem byly umístěny do pece, kde byly žíhány při teplotě 1000 °C po dobu jedné hodiny. Náběh pece na tuto teplotu probíhal rychlostí 200 °C za hodinu. Po uplynutí doby žíhání byly kelímky vyjmuty z pece a umístěny do exikátoru. Jakmile kelímky vychladly na pokojovou teplotu, byly znovu zváženy. Z rozdílu hmotností vzorku před a po žíhání byly vypočteny ztráty žíháním (Tab. 6).

3.2.3 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Další metodou zvolenou pro analýzu chemického složení ocelářenských strusek je rentgenová fluorescenční spektrometrie. Analýza byla provedena analyzátozem Rigaku Supermini 200 (Obr. 17). Standardy společně s neznámými vzorky ocelářenských strusek byly měřeny dvěma metodami rentgenové fluorescenční spektrometrie, a to univerzální metodou EZ sken (EZ), která byla vytvořena výrobcem přístroje a novou metodou nazvanou „kalibrace“ (KAL), která byla pomocí komerčně dodávaných standardů vytvořena autorkou předkládané práce.



Obr. 17 Rentgenový fluorescenční spektrometr Rigaku Supermini 200

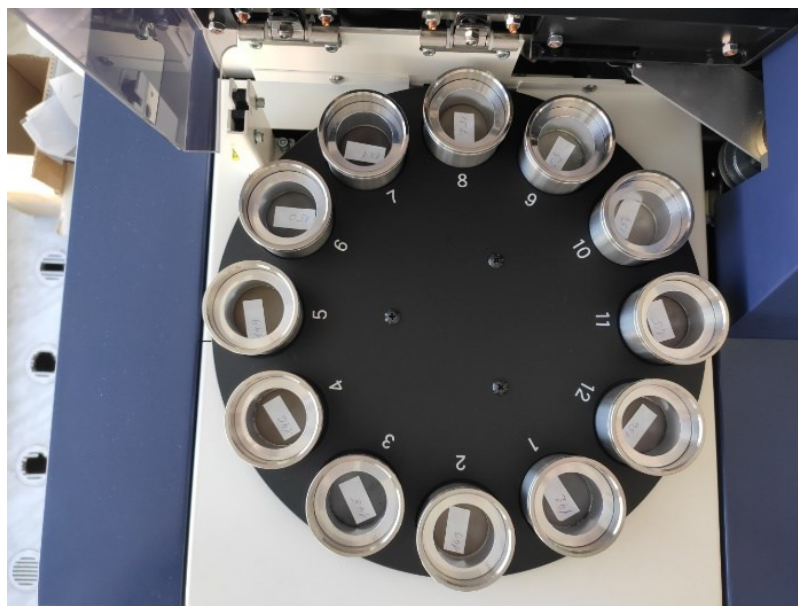
Před samotnou analýzou bylo potřeba ze vzorků vytvořit pelety (Obr. 18). Aby byly pelety kompaktní, byl přidán ke 4 g vzorku ještě 1 g pojiva a tato směs byla homogenizována v achátové třecí misce. Takto zhomogenizovaný vzorek byl umístěn do lisu (Obr. 19), ve kterém z něj byla vylisovaná peleta, která byla poté umístěna do autosampleru spektrometru a změřena oběma metodami (Obr. 20).



Obr. 18 Vylisována peleta



Obr. 19 Lis pro lisování pelet



Obr. 20 Vzorky umístěné do autosampleru spektrometru Rigaku Supermini 200

4 VÝSLEDKY

4.1 Elementární analýza

V následujících tabulkách jsou uvedeny hmotnostní koncentrace uhlíku a síry v standardech (Tab. 4) a vzorcích (Tab. 5) ocelářenských strusek získané elementární analýzou v indukční peci analyzátoru ELTA CS 2000.

Tab. 4 Hmotnostní koncentrace uhlíku a síry stanovené elementární analýzou
ve standardech

| Označení standardu | C | S |
|-----------------------|-------|-------|
| | hm. % | |
| 142 | 0,451 | 0,067 |
| 143 | 1,276 | 0,079 |
| 145 | 0,305 | 0,090 |
| 146 | 0,984 | 0,164 |
| 149 | 0,329 | 0,039 |
| 150 | 0,571 | 0,050 |
| 151 | 0,417 | 0,079 |
| 152 | 0,464 | 0,025 |
| 153 | 0,412 | 0,034 |
| 154 | 0,254 | 0,074 |
| 155 | 0,451 | 0,124 |
| 156 | 0,414 | 0,119 |

Tab. 5 Hmotnostní koncentrace uhlíku a síry stanovené elementární analýzou ve vzorcích

| Označení vzorku | C | S |
|--------------------|-------|-------|
| | hm. % | |
| A | 0,405 | 0,070 |
| B | 0,259 | 0,310 |
| C | 0,639 | 0,437 |
| D | 0,172 | 0,099 |
| E | 0,167 | 0,122 |
| F | 0,531 | 0,305 |

4.2 Ztráta žiháním

Výsledky ztráty žiháním standardů a vzorků ocelářenských strusek jsou uvedeny v Tab. 6 a Tab. 7. Uvedené výsledky jsou vyjádřené v hmotnostních procentech.

Tab. 6 Ztráta žiháním – standardy

| Označení standardu | Ztráta žiháním / hm. % |
|--------------------|------------------------|
| 142 | - 0,93 |
| 143 | 4,34 |
| 145 | - 3,28 |
| 146 | 1,65 |
| 149 | - 2,88 |
| 150 | - 1,51 |
| 151 | 1,20 |
| 152 | - 1,94 |
| 153 | - 1,15 |
| 154 | - 2,25 |
| 155 | 2,06 |
| 156 | 1,81 |

Tab. 7 Ztráta žiháním – vzorky

| Označení vzorku | Ztráta žiháním / hm. % |
|-----------------|------------------------|
| A | - 1,43 |
| B | 8,08 |
| C | 4,07 |
| D | - 2,67 |
| E | - 2,83 |
| F | 0,25 |

4.3 Rentgenová fluorescenční analýza

V Tab. 8 a Tab. 9 jsou shrnuty výsledky rentgenové fluorescenční analýzy metodou EZ sken. Výsledky získané z měření metodou kalibrace jsou uvedeny v Tab. 10 a Tab. 11. Všechny výsledky jsou vyjádřeny v hmotnostních procentech. Data byla získána měřením analyzátozem Rigaku Supermini 200.

Tab. 8 Hmotnostní koncentrace standardů (EZ)

| č. standardu | MnO | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | Cr ₂ O ₃ | FeO |
|-----------------|--------|------------------|--------|-------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------|
| | hm. % | | | | | | | | |
| 142 | 14,055 | 19,896 | 31,138 | 4,525 | 2,552 | 2,329 | 0,692 | 0,620 | 22,940 |
| 143 | 3,101 | 3,652 | 45,928 | 2,152 | 0,261 | 18,108 | 0,167 | 1,121 | 18,321 |
| 145 | 12,053 | 15,871 | 23,700 | 1,976 | 1,456 | 2,529 | 0,633 | < 0,001 | 40,925 |
| 146 | 6,711 | 6,369 | 40,796 | 2,331 | 2,604 | 1,977 | 0,351 | < 0,001 | 28,755 |
| 149 | 4,192 | 4,525 | 9,900 | 1,445 | 1,728 | < 0,001 | 0,211 | 59,824 | 17,394 |
| 150 | 11,737 | 9,817 | 28,101 | 6,723 | 1,871 | 0,749 | 0,167 | < 0,001 | 40,010 |
| 151 | 11,572 | 7,315 | 41,099 | 1,982 | 0,864 | 9,449 | 0,582 | 0,783 | 23,639 |
| 152 | 6,082 | 7,905 | 24,38 | 2,686 | 1,204 | < 0,001 | 0,361 | 35,241 | 20,873 |
| 153 | 5,942 | 6,182 | 17,653 | 8,292 | 1,527 | < 0,001 | 2,463 | 48,005 | 8,954 |
| 154 | 46,832 | 28,500 | 0,930 | 1,221 | 2,148 | 0,019 | 0,332 | < 0,001 | 19,376 |
| 155 | 6,070 | 9,641 | 42,145 | 1,543 | 6,635 | 4,731 | 0,525 | 0,934 | 24,051 |
| 156 | 5,370 | 6,710 | 37,176 | 1,360 | 4,347 | 6,109 | 0,316 | < 0,001 | 26,552 |

Tab. 9 Hmotnostní koncentrace vzorků (EZ)

| ozn. vzorku | MnO | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | Cr ₂ O ₃ | FeO |
|----------------|-------|------------------|--------|-------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------|
| | hm. % | | | | | | | | |
| A | 7,001 | 8,657 | 35,723 | 3,279 | 1,908 | 1,411 | 0,510 | < 0,001 | 40,113 |
| B | 2,014 | 7,163 | 58,865 | 3,042 | 16,509 | < 0,001 | 0,317 | 0,077 | 2,340 |
| C | 3,318 | 9,851 | 51,067 | 3,651 | 5,770 | 0,578 | 0,348 | 0,640 | 18,475 |
| D | 5,828 | 6,975 | 36,073 | 3,880 | 1,542 | 1,072 | 0,270 | < 0,001 | 32,812 |
| E | 5,523 | 7,691 | 41,740 | 4,307 | 1,378 | 1,289 | 0,310 | < 0,001 | 36,995 |
| F | 3,360 | 16,954 | 55,320 | 3,995 | 17,034 | < 0,001 | 0,365 | 0,059 | 1,664 |

Tab. 10 Hmotnostní koncentrace standardů (KAL)

| ozn. vzorku | MnO | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | Cr ₂ O ₃ | FeO |
|----------------|---------|------------------|--------|--------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------|
| | [hm. %] | | | | | | | | |
| 142 | 9,239 | 20,000 | 29,077 | 5,380 | 2,778 | 2,205 | 0,574 | 0,687 | 16,858 |
| 143 | 3,290 | 4,132 | 43,541 | 3,730 | 1,283 | 16,783 | 0,186 | 0,946 | 12,070 |
| 145 | 8,295 | 19,177 | 20,874 | 3,386 | 2,261 | 2,201 | 0,554 | 1,219 | 29,992 |
| 146 | 4,987 | 9,077 | 40,156 | 4,314 | 3,830 | 2,143 | 0,325 | 0,731 | 18,374 |
| 149 | 4,854 | 6,381 | 10,481 | 3,207 | 2,830 | 0,601 | 0,343 | 55,553 | 7,155 |
| 150 | 7,427 | 14,924 | 23,102 | 10,849 | 2,911 | 1,060 | 0,216 | 1,990 | 26,326 |
| 151 | 6,887 | 13,632 | 34,936 | 4,577 | 2,179 | 7,772 | 0,420 | 0,720 | 14,411 |
| 152 | 5,163 | 14,403 | 23,108 | 5,652 | 2,569 | 0,688 | 0,392 | 26,622 | 9,408 |
| 153 | 5,271 | 10,674 | 16,619 | 15,414 | 3,011 | 0,609 | 2,258 | 34,970 | 3,426 |
| 154 | 28,348 | 44,152 | -0,524 | 2,809 | 3,395 | 0,591 | 0,424 | 2,314 | 15,765 |
| 155 | 4,263 | 18,220 | 32,468 | 3,930 | 9,667 | 3,839 | 0,330 | 0,737 | 13,256 |
| 156 | 4,155 | 13,929 | 33,169 | 3,719 | 7,241 | 5,395 | 0,309 | 0,817 | 16,094 |

Tab. 11 Hmotnostní koncentrace vzorků (KAL)

| ozn. vzorku | MnO | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | Cr ₂ O ₃ | FeO |
|----------------|-------|------------------|--------|-------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------|
| | hm. % | | | | | | | | |
| A | 4,923 | 9,367 | 29,011 | 4,415 | 2,488 | 1,462 | 0,386 | 0,797 | 23,921 |
| B | 2,461 | 7,628 | 42,111 | 4,854 | 16,058 | 0,658 | 0,218 | 0,201 | 0,772 |
| C | 3,126 | 12,248 | 41,615 | 5,574 | 6,242 | 0,981 | 0,247 | 0,499 | 9,936 |
| D | 4,497 | 8,689 | 35,649 | 5,813 | 2,440 | 1,409 | 0,277 | 1,025 | 20,951 |
| E | 4,248 | 8,061 | 36,735 | 5,599 | 2,074 | 1,490 | 0,257 | 0,883 | 22,584 |
| F | 3,082 | 18,685 | 41,234 | 5,942 | 15,802 | 0,646 | 0,244 | 0,196 | 0,538 |

5 DISKUZE VÝSLEDKŮ

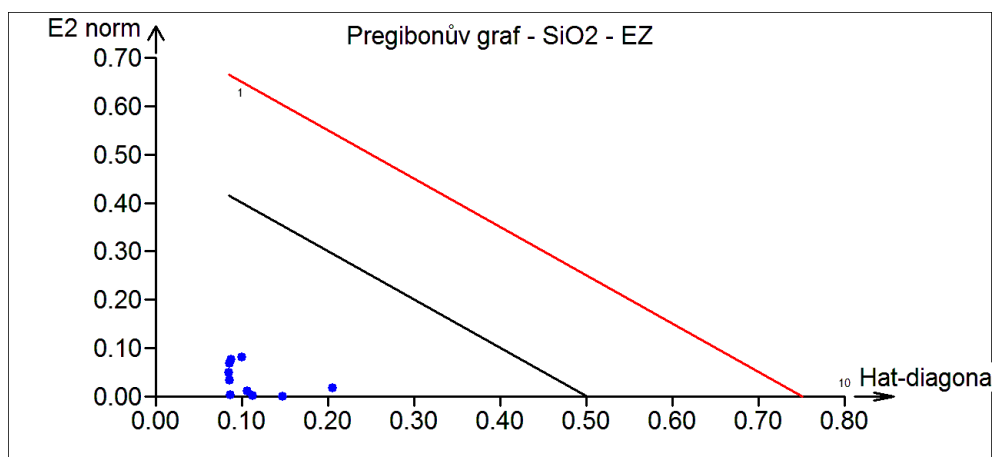
5.1 Statistické vyhodnocení výsledků analýz chemického složení standardů

Výsledky chemického složení standardů získané měřením rentgenovou fluorescenční analýzou metodou EZ sken a metodou kalibrace byly statisticky vyhodnoceny korelační a regresivní analýzou a párovým testem. Také byla posouzena přítomnost vlivných bodů. Statisticky byla data vyhodnocena pomocí programu QC expert.

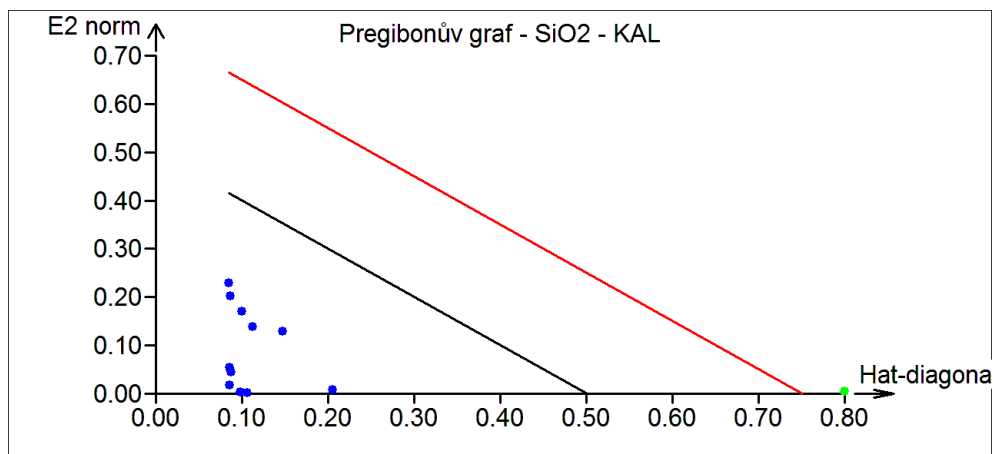
5.1.1 Korelační a regresivní analýza

Korelační a regresivní analýzou byla posuzována lineární závislost mezi certifikovanými hodnotami chemického složení standardů a výsledky získanými metodou EZ sken a kalibrací. Před regresivní analýzou byla pomocí grafů posouzena přítomnost vlivných bodů. Pro posouzení vlivných bodů u jednotlivých oxidů byly zvoleny: Pregibonův, LR a McCulloh-Meterův graf, které byly sestrojeny v programu QC expert.

Pregibonův graf se využívá pro společné posouzení vybočujících a extrémních bodů. Pro ukázkou je zde znázorněn Pregibonův graf pro SiO_2 , a to jak pro metodu EZ sken (Obr. 21), tak pro metodu kalibrace (Obr. 22). Body nad nižší (černou) přímkou lze považovat za vlivné, nad vyšší (červenou) přímkou za silně vlivné nebo vybočující. Vyhodnocením Pregibonova grafu metody EZ sken lze posoudit jako vlivné dvě hodnoty, metody kalibrace jednu vlivnou hodnotu.

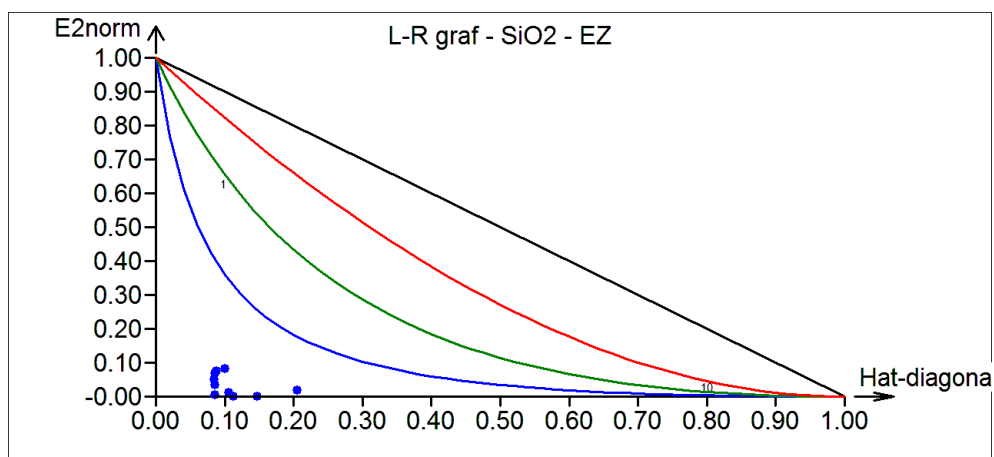


Obr. 21 Pregibonův graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu SiO_2 v standardech metodou EZ sken na certifikovaném obsahu

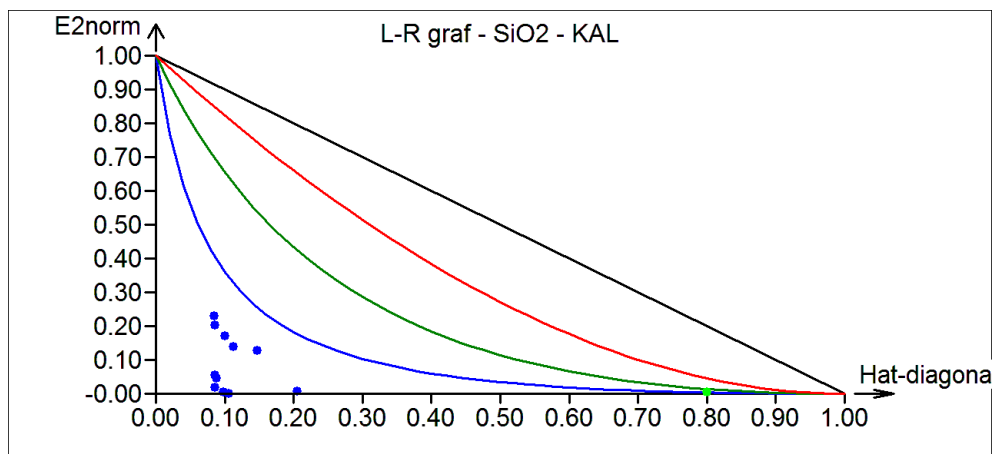


Obr. 22 Pregibonův graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu SiO_2 v standardech metodou kalibrace na certifikovaném obsahu

Dalším grafem využitým k odhalení odlehlých hodnot byl L-R graf (Obr. 23 a Obr. 24). Hyperbolické křivky představují v tomto grafu linie stejného vlivu. Podle polohy bodů vůči třem křivkám lze vyhodnotit 1. standard změřený metodou EZ sken jako hodnotu slabě vlivnou a 10. standard jako hodnotu středně vlivnou. V případě metody kalibrace byla opět identifikována jako vlivná pouze hodnota 10. standardu.

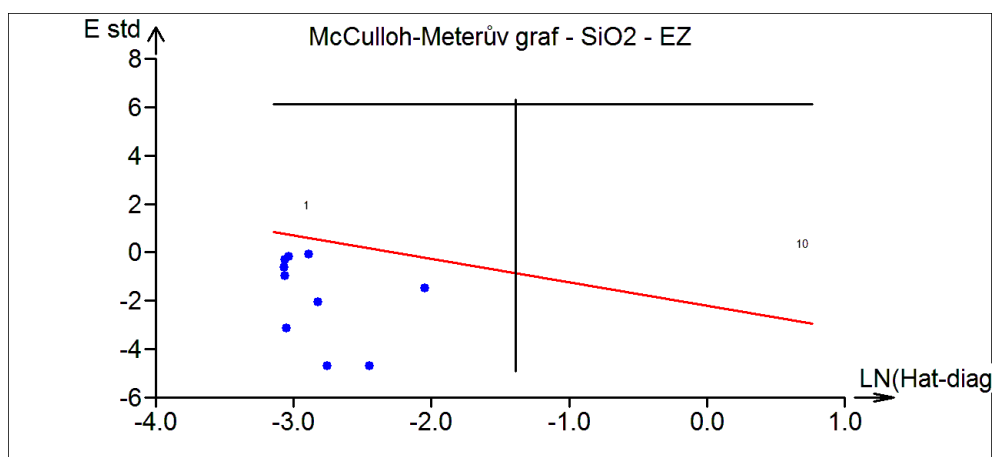


Obr. 23 L-R graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu SiO_2 v standardu metodou EZ sken na certifikovaném obsahu

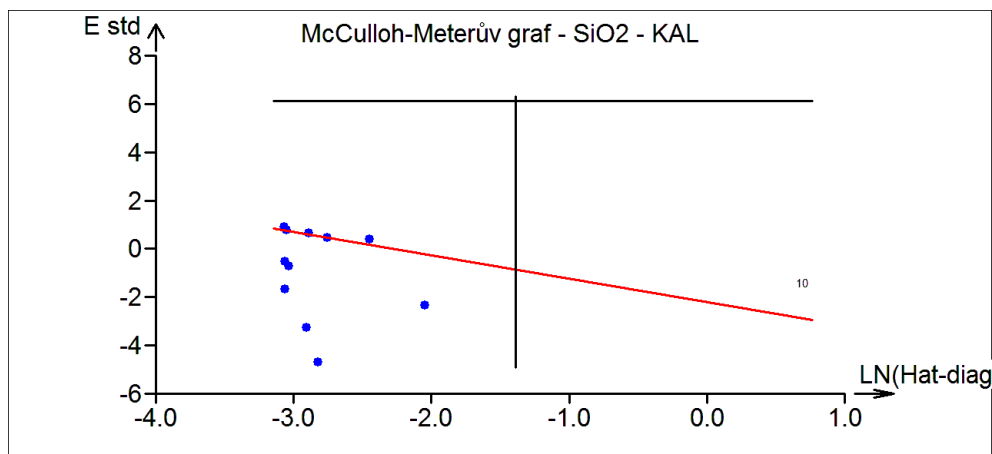


Obr. 24 L-R graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu SiO_2 v standardu metodou kalibrace na certifikovaném obsahu

Pro rozlišení extrémních a odlehlých hodnot je výhodné využít např. McCulloh-Meterův graf (Obr. 25 a Obr. 26), ve kterém jsou body vpravo od svislé přímky silně vlivné (extrémní), body nad vodorovnou přímkou jsou silně vybočující (odlehlé). Body nad šikmou (červenou) přímkou jsou podezřelé vybočující nebo vlivné. Na obou grafech lze pozorovat jednu vlivnou extrémní hodnotu (48,67 hm % SiO_2 v 10. standardu – standard č. 154). V případě metody EZ sken také jednu hodnotu podezřelou z odlehlosti (1. standard – standard č. 142) [33].



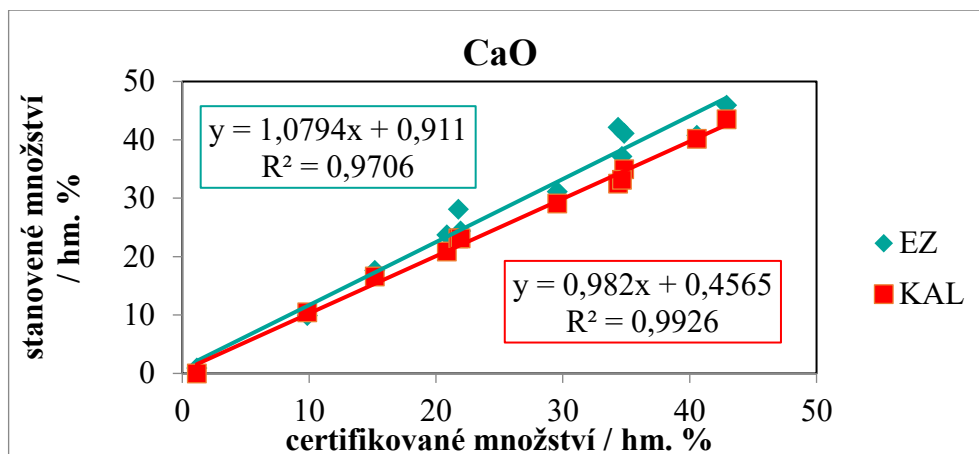
Obr. 25 McCulloh-Meterův graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu SiO_2 v standardu metodou EZ sken na certifikovaném obsahu



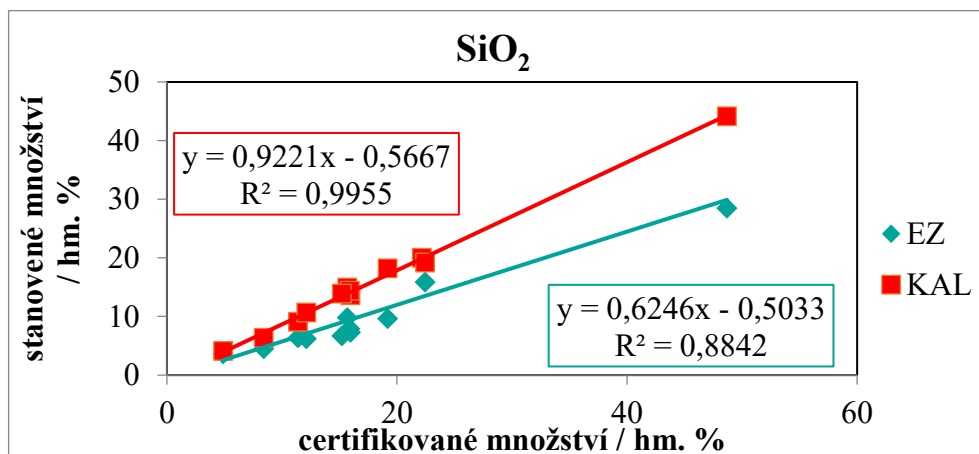
Obr. 26 McCulloh-Meterův graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu SiO_2 v standardu metodou kalibrace na certifikovaném obsahu

Po vyhodnocení veškerých informací z grafů vlivných bodů i protokolu softwaru QC Expert byla v metodě EZ sken identifikována 1 odlehlá hodnota, a to obsah SiO_2 v 10. standardu, v metodě kalibrace je hodnota 10. standardu identifikována jako extrémní, ne však odlehlá, proto z dalšího vyhodnocení nebyla vynechána. V tabulce (Tab. 12) jsou shrnuty výsledky stanovení vlivných dat.

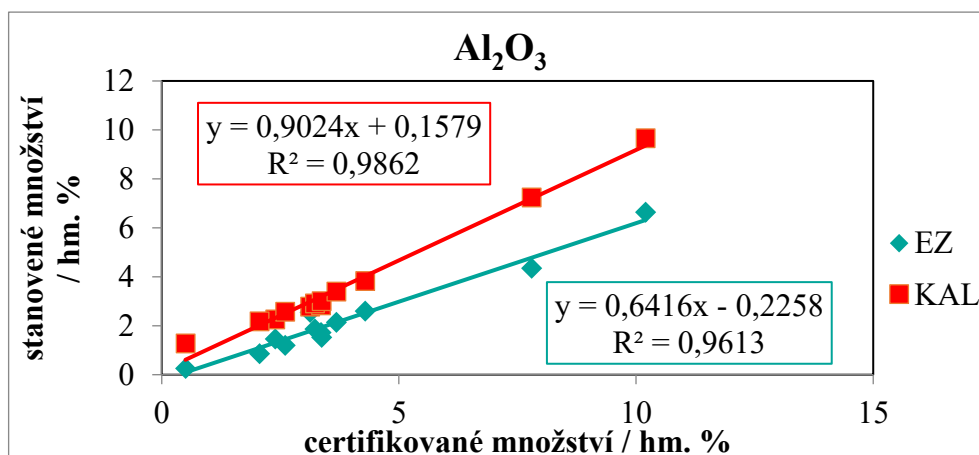
Správnost měření oběma metodami byla posuzována na základě směrnice regresní přímky, korelačního koeficientu a pomocí párového testu. Pro srovnání změny směrnice přímky jsou na následujících obrázcích uvedeny regresní grafy závislosti stanoveného množství oxidů (CaO , SiO_2 , Al_2O_3) na certifikovaném množství před a po odstranění vlivných bodů. V případě oxidu CaO (Obr. 27) nebyly identifikovány žádné vlivné body u metody EZ sken ani u metody kalibrace, a tudíž nedošlo ke změně korelačního koeficientu ani směrnice přímky. Naopak u oxidů SiO_2 a Al_2O_3 byla zjištěna přítomnost vlivných bodů. Změna jejich směrnice přímky je znázorněna na grafech (Obr. 28 a Obr. 29).



Obr. 27 Lineární regrese obsahu CaO ve standardech stanoveného metodou EZ sken a metodou kalibrace na certifikovaném obsahu CaO



Obr. 28 Lineární regrese obsahu SiO₂ ve standardech stanoveného metodou EZ sken a metodou kalibrace na certifikovaném obsahu SiO₂



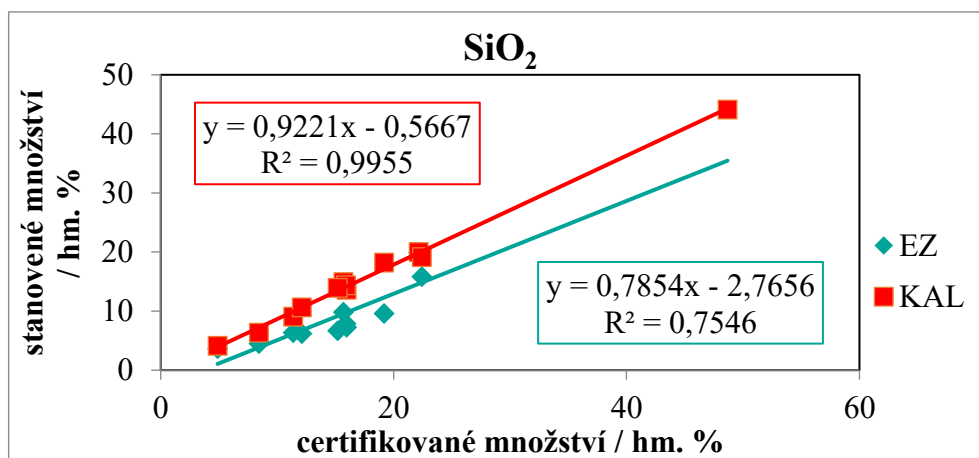
Obr. 29 Lineární regrese obsahu Al₂O₃ ve standardech stanoveného metodou EZ sken a metodou kalibrace na certifikovaném obsahu Al₂O₃

V následujících tabulkách jsou uvedeny směrnice regresní přímky, korelační koeficienty a počet vlivných dat lineární regrese (závislost výsledků metod EZ sken a kalibrace na certifikovaných obsazích příslušných oxidů) před (Tab. 12) a po odstranění odlehlých hodnot (Tab. 13).

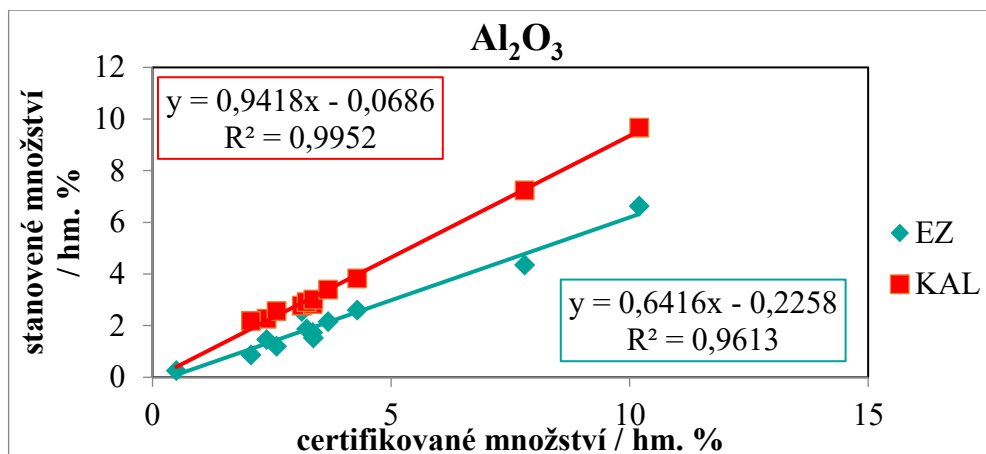
Tab. 12 Srovnání parametrů regrese metod EZ sken a kalibrace

| Oxid | Směrnice regresní přímky | | Korelační koeficient | | Počet vlivných bodů | |
|------------------------------------|--------------------------|--------|----------------------|--------|---------------------|-----|
| | EZ | KAL | EZ | KAL | EZ | KAL |
| CaO | 1,0794 | 0,982 | 0,9852 | 0,9963 | 0 | 0 |
| MnO | 1,6889 | 0,9631 | 0,9910 | 0,9865 | 1 | 0 |
| SiO₂ | 0,6246 | 0,9221 | 0,9403 | 0,9977 | 1 | 0 |
| MgO | 0,4818 | 0,8147 | 0,9847 | 0,9779 | 0 | 1 |
| Al₂O₃ | 0,6416 | 0,9024 | 0,9805 | 0,9931 | 0 | 1 |
| P₂O₅ | 1,0962 | 0,9578 | 0,9983 | 0,9973 | 0 | 0 |
| TiO₂ | 1,09 | 0,9671 | 0,9964 | 0,9888 | 0 | 0 |
| Cr₂O₃ | 1,1952 | 0,9956 | 0,9955 | 0,9986 | 1 | 0 |
| FeO | 0,9611 | 0,9574 | 0,9707 | 0,9574 | 1 | 0 |

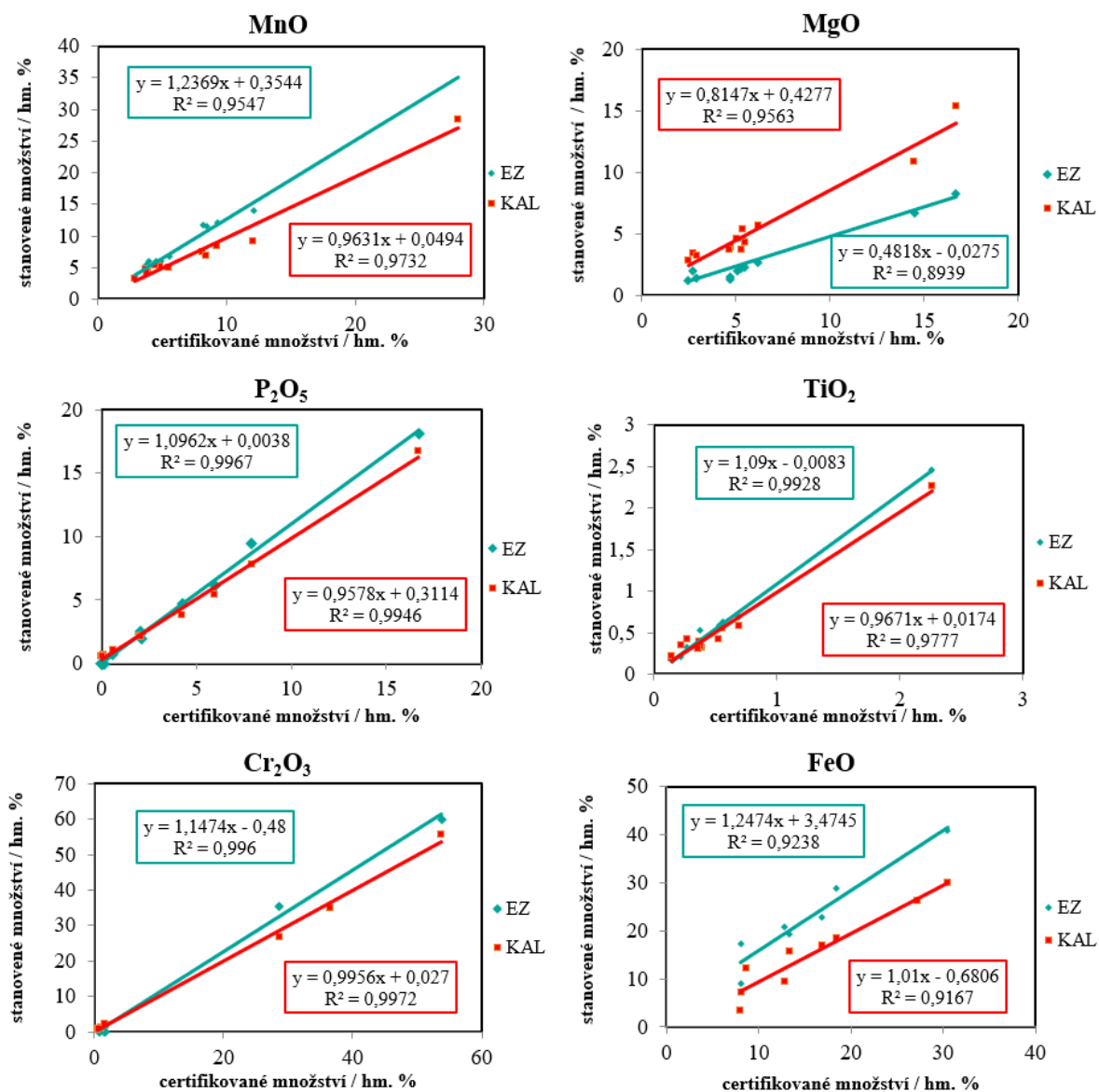
V grafech na následujících obrázcích jsou pro příklad znázorněny regresní závislosti množství oxidů (SiO₂ – viz Obr. 30 a Al₂O₃ – viz Obr. 31) stanovené oběma metodami rentgenové fluorescenční analýzy na certifikované hodnotě komerčně dodaných standardů ocelářenských strusek po vynechání odlehlých hodnot. Regresní závislosti ostatních oxidů jsou na Obr. 32.



Obr. 30 Lineární regrese obsahu SiO₂ ve standardech po vynechání odlehlých bodů



Obr. 31 Lineární regrese obsahu Al₂O₃ ve standardech po vynechání odlehlých bodů



Obr. 32 Grafy lineární regrese pro ostatní oxidy po vynechání odlehlých hodnot

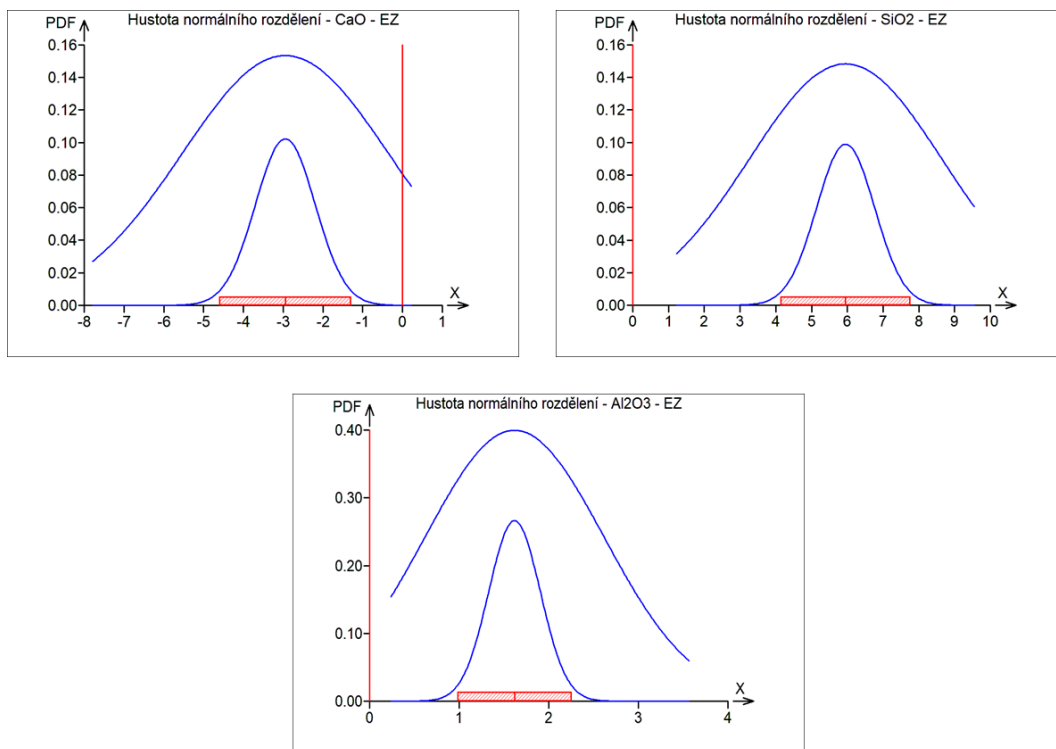
Tab. 13 Srovnání parametrů regrese metod EZ sken a kalibrace po vynechání odlehlých hodnot; výsledek párového testu

| Oxid | Směrnice regresní přímky | | Korelační koeficient | | Test významnosti průměrné difference | |
|------------------------------------|--------------------------|--------|----------------------|--------|--------------------------------------|---------|
| | EZ | KAL | EZ | KAL | EZ | KAL |
| CaO | 1,0794 | 0,982 | 0,9852 | 0,9963 | význ. | nevýzn. |
| MnO | 1,2369 | 0,9631 | 0,9771 | 0,9865 | význ. | nevýzn. |
| SiO₂ | 0,7854 | 0,9221 | 0,8687 | 0,9977 | význ. | význ. |
| MgO | 0,4881 | 0,8946 | 0,9847 | 0,9847 | význ. | nevýzn. |
| Al₂O₃ | 0,6416 | 0,9418 | 0,9805 | 0,9976 | význ. | význ. |
| P₂O₅ | 1,0962 | 0,9578 | 0,9983 | 0,9973 | nevýzn. | nevýzn. |
| TiO₂ | 1,09 | 0,9671 | 0,9964 | 0,9888 | nevýzn. | nevýzn. |
| Cr₂O₃ | 1,1474 | 0,9956 | 0,998 | 0,9986 | nevýzn. | nevýzn. |
| FeO | 0,9611 | 0,9574 | 0,9612 | 0,9574 | význ. | nevýzn. |

5.1.2 Párový test

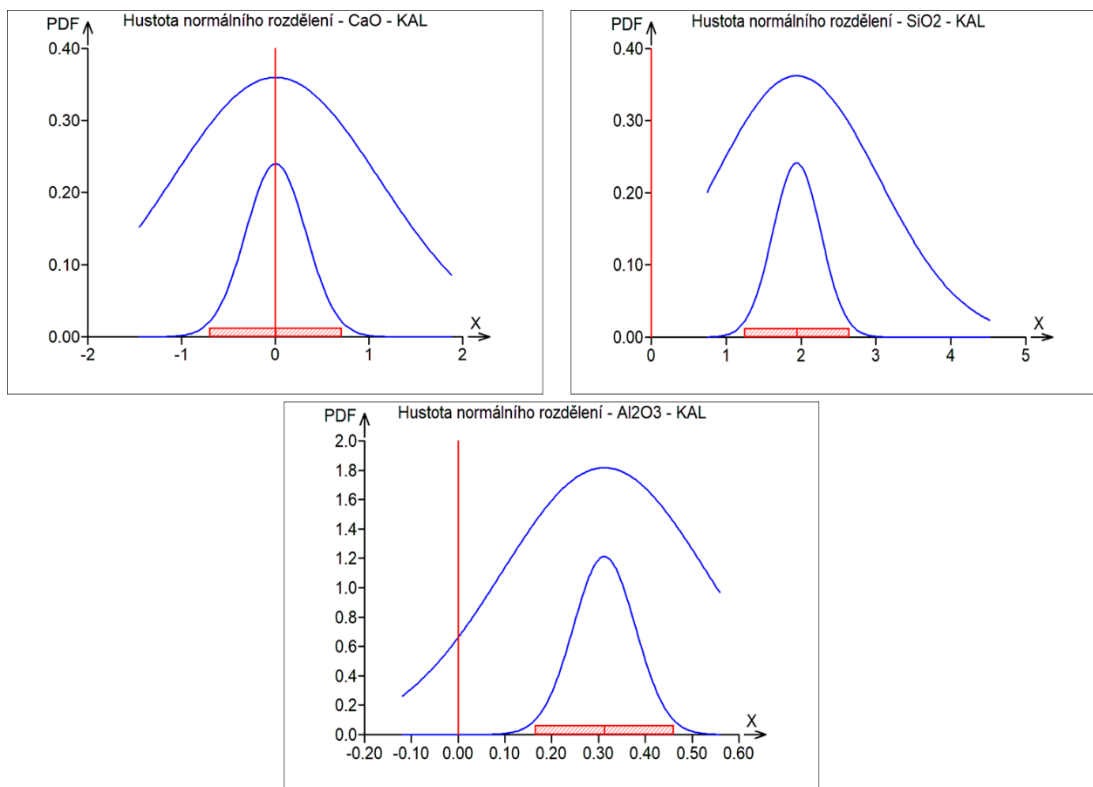
Po vynechání odlehlých hodnot a provedení regresní analýzy byl v programu QC-Expert proveden pro každý stanovovaný oxid párový test: certifikované množství oxidu – množství oxidu stanovené metodou EZ sken (Obr. 33) a certifikované množství oxidu – množství oxidu stanovené metodou kalibrace (Obr. 34).

Na Obr. 33 lze pro příklad pozorovat Gaussovy křivky hustoty pravděpodobnosti metody EZ sken pro oxidy CaO, SiO₂ a Al₂O₃ – test významnosti rozdílu mezi dvojicemi, tedy test významnosti průměrné difference. Součástí grafu je červená svislá přímka odpovídající nulovému rozdílu a červený obdélník znázorňující interval spolehlivosti průměru rozdílu. Pokud leží přímka v tomto intervalu, rozdíl od nuly je statisticky nevýznamný. V případě metody EZ sken je z grafů patrná statisticky významná průměrná difference jak u CaO, SiO₂, a tak Al₂O₃.



Obr. 33 Grafy hustoty normálního rozdělení pro oxidy CaO, SiO₂ a Al₂O₃ (metoda EZ sken)

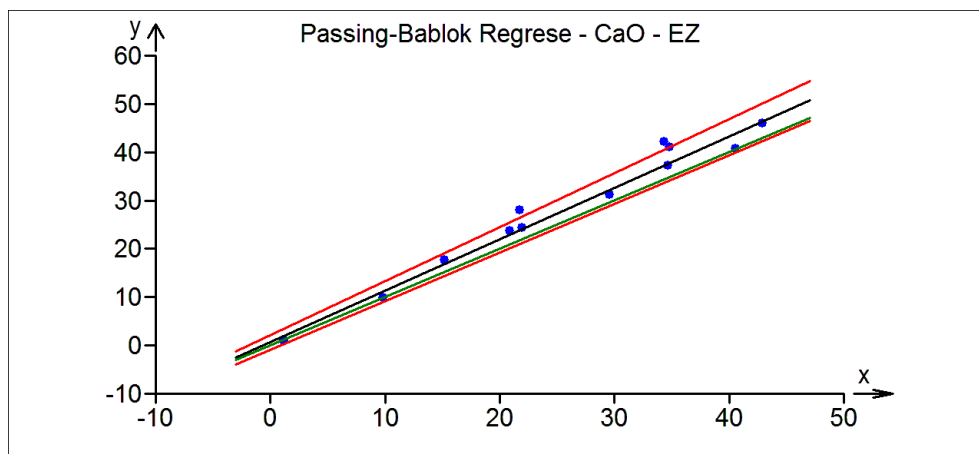
Stejně jako u metody EZ sken tak u metody kalibrace jsou graficky znázorněny Gaussovy křivky hustoty pravděpodobnosti pro oxidy CaO, SiO₂ a Al₂O₃ (Obr. 34). V případě metody kalibrace byl zjištěn statistický nevýznamný rozdíl u oxidu CaO, naopak statisticky významná průměrná difference byla u oxidů SiO₂ a Al₂O₃.



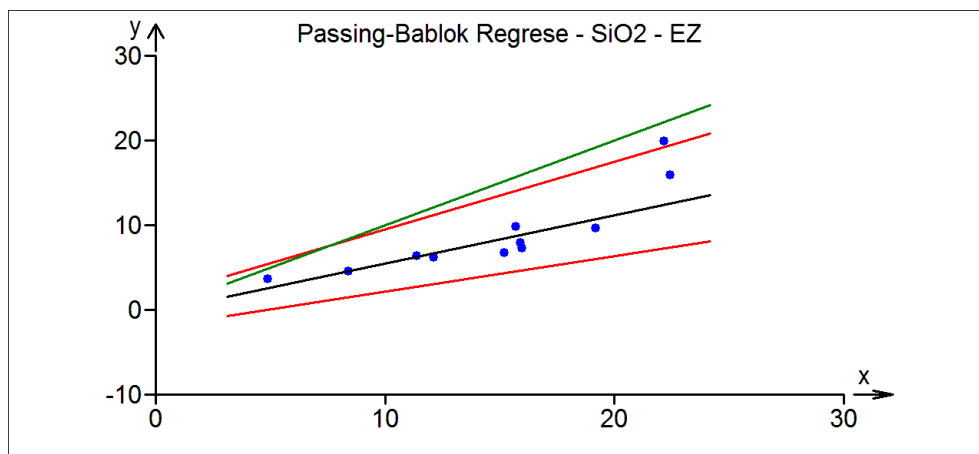
Obr. 34 Graf hustoty normálního rozdělení pro oxidy CaO, SiO₂ a Al₂O₃ (metoda kalibrace)

Také byla s použitím software QC Expert modulem „porovnání dvou výběrů – párový test“ vyhodnocena Validace – Regrese Passing-Bablok. Výsledky jsou přehledně shrnuty v tabulce (Tab. 14). Černá přímka v grafu je lineárním proložením bodů metodou nejmenších čtverců, zelená čára odpovídá rovnici přímky $x = y$, tzn. směrnici rovné 1.

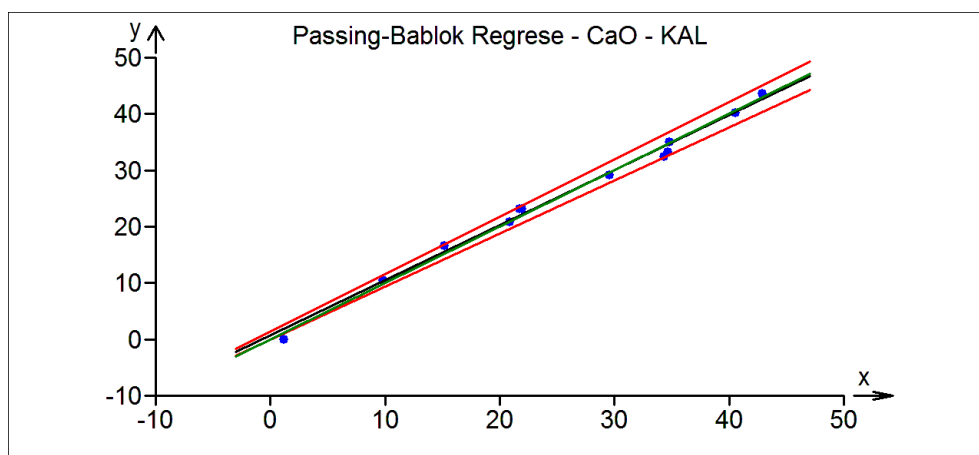
Na Obr. 35 a Obr. 36 jsou pro ukázkou grafy Passing-Bablok Regrese výsledků stanovení množství oxidů v standardech strusek stanovených metodou EZ v závislosti na certifikovaném složení standardů pro CaO a SiO₂. Stejný typ grafů, ale pro nově vytvořenou metodu „kalibrace“, jsou na Obr. 37 a Obr. 38.



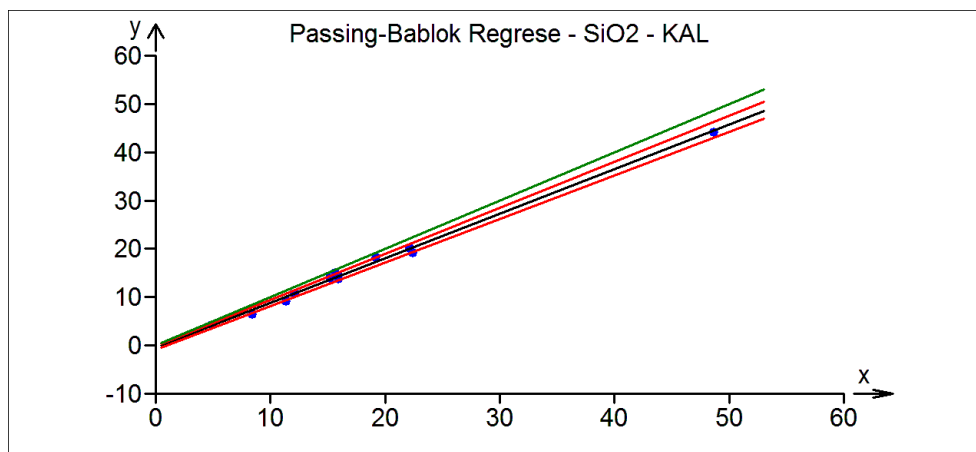
Obr. 35 Passing-Bablok Regrese – CaO – párový test – porovnání výsledků standardů – metoda EZ – software QC Expert



Obr. 36 Passing-Bablok Regrese – SiO₂ – párový test – porovnání výsledků standardů – metoda EZ – software QC Expert



Obr. 37 Passing-Bablok Regrese – CaO – párový test – porovnání výsledků standardů – metoda KAL – software QC Expert



Obr. 38 Passing-Bablok Regrese – SiO₂ – párový test – porovnání výsledků standardů – metoda KAL – software QC Expert

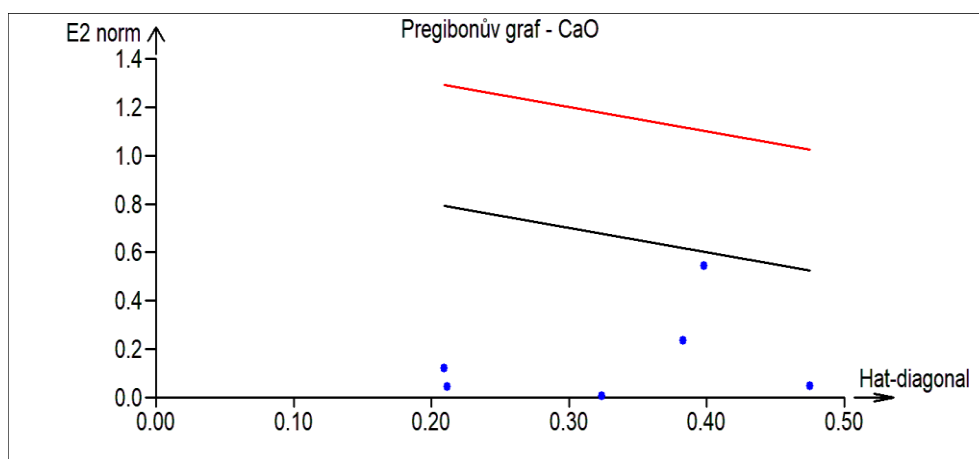
Tab. 14 Srovnání směrnice regresní přímky závislosti výsledků metod EZ sken a kalibrace na certifikovaném množství jednotlivých oxidů po vynechání odlehlých hodnot; výsledek párového testu – validace Passing-Bablok

| Oxid | Směrnice regresní přímky | | Výsledek validace | |
|------------------------------------|--------------------------|--------|-------------------|------------|
| | EZ | KAL | EZ | KAL |
| CaO | 1,0794 | 0,982 | nevyhovuje | vyhovuje |
| MnO | 1,2369 | 0,9631 | nevyhovuje | vyhovuje |
| SiO₂ | 0,7854 | 0,9221 | nevyhovuje | nevyhovuje |
| MgO | 0,4881 | 0,8946 | nevyhovuje | nevyhovuje |
| Al₂O₃ | 0,6416 | 0,9418 | nevyhovuje | nevyhovuje |
| P₂O₅ | 1,0962 | 0,9578 | nevyhovuje | nevyhovuje |
| TiO₂ | 1,0900 | 0,9671 | vyhovuje | vyhovuje |
| Cr₂O₃ | 1,1474 | 0,9956 | vyhovuje | vyhovuje |
| FeO | 0,9611 | 0,9574 | vyhovuje | vyhovuje |

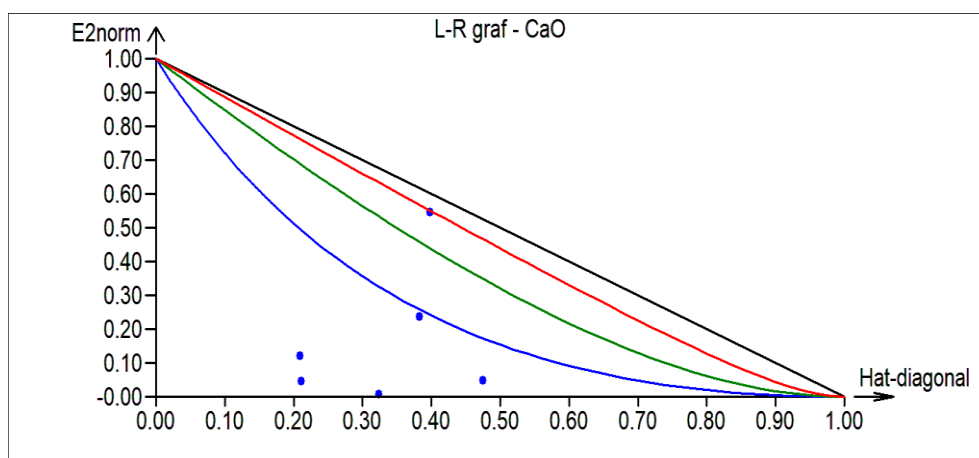
Z tabulek (Tab. 13 a Tab. 14) plyne, že nová metoda stanovení vykazuje lepší výsledky – směrnice i korelační koeficient se víc blíží 1 a s výjimkou oxidů SiO₂ a Al₂O₃ byl u všech oxidů prokázán nevýznamný statistický rozdíl mezi naměřenými výsledky a certifikovanými hodnotami. Také výsledky získané pomocí softwaru QC Expert tyto závěry potvrzují, validaci vyhovují při měření novou kalibrační metodou oxidy CaO, MnO, TiO₂, Cr₂O₃ a FeO.

5.2 Statistické vyhodnocení výsledků vzorků ocelářenských strusek

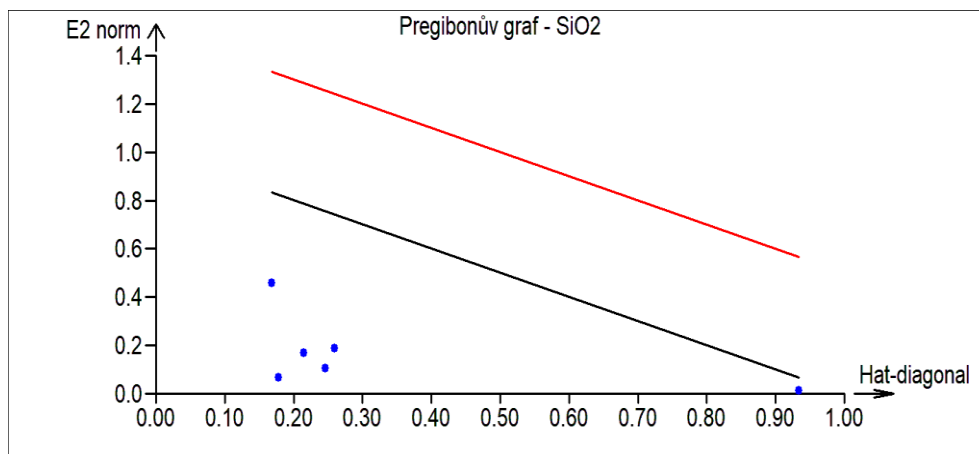
Pro statistické vyhodnocení výsledků vzorků byla zde opět využita korelační a regresní analýza, posouzení vlivných bodů a vyhodnocení statistického rozdílu párovým testem. Nejprve byly pomocí Pregibonova a L-R grafu sestrojených v programu QC – Expert posouzeny vlivné body. Pro grafické znázornění byly zvoleny stejné oxidy (CaO , SiO_2 , Al_2O_3) jako při statistickém vyhodnocení standardů. Pregibonův graf pro CaO (Obr. 39), SiO_2 (Obr. 41) a Al_2O_3 (Obr. 43) neodhalil žádné vlivné hodnoty. Vlivné hodnoty u zvolených oxidů byly identifikovány až při vyhodnocení L-R grafů. Odlehlé hodnoty byly odhaleny u oxidů CaO (vzorek A – viz Obr. 40) a Al_2O_3 (vzorek F – viz Obr. 44). Z L-R grafu pro SiO_2 (Obr. 42) nebyla nalezena žádná odlehlá hodnota, pouze jedna extrémní (vzorek F), která byla ponechána stejně jako u oxidu Al_2O_3 (vzorek B).



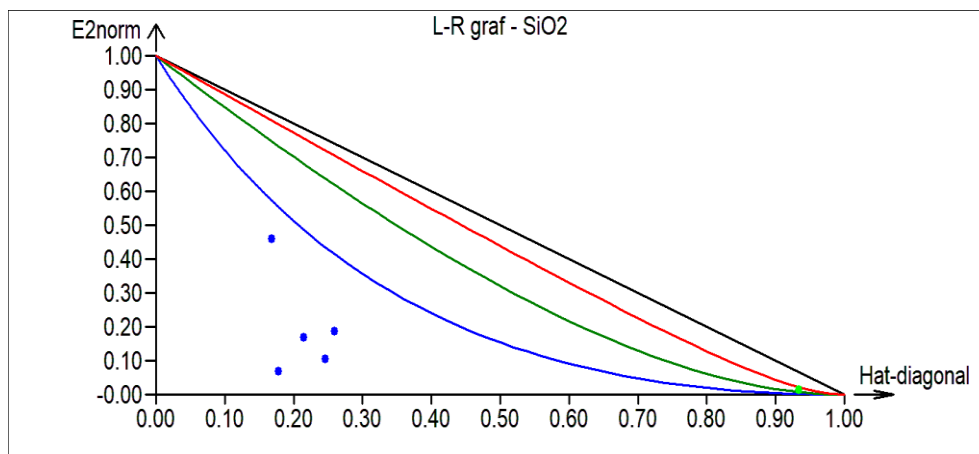
Obr. 39 Pregibonův graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu CaO ve vzorcích metodou EZ sken a metodou kalibrace



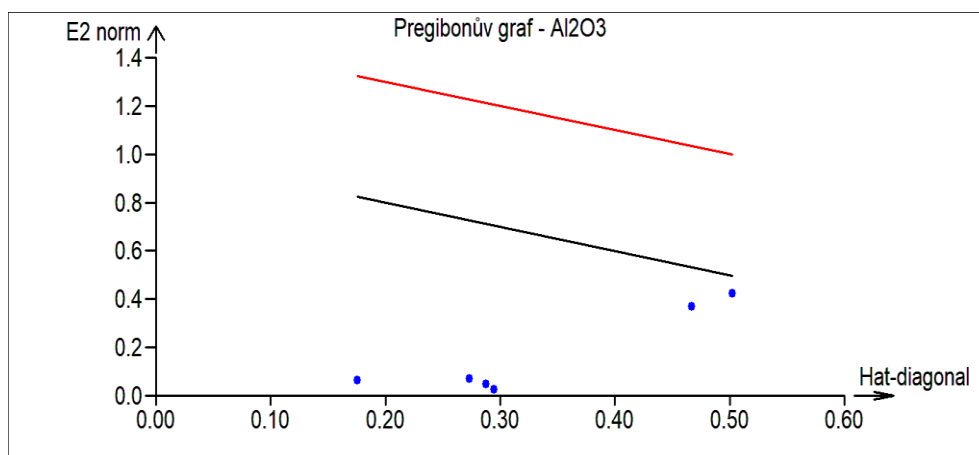
Obr. 40 L-R graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu CaO ve vzorcích metodou EZ sken a metodou kalibrace



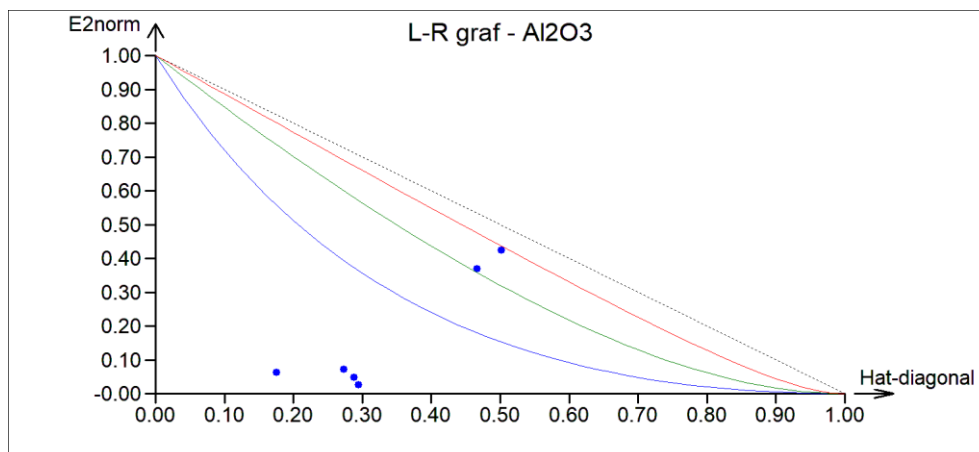
Obr. 41 Pregibonův graf pro posouzení odlehklých bodů stanovovaného obsahu SiO_2 ve vzorcích metodou EZ sken a metodou kalibrace



Obr. 42 L-R graf pro posouzení odlehklých bodů stanovovaného obsahu SiO_2 ve vzorcích metodou EZ sken a metodou kalibrace

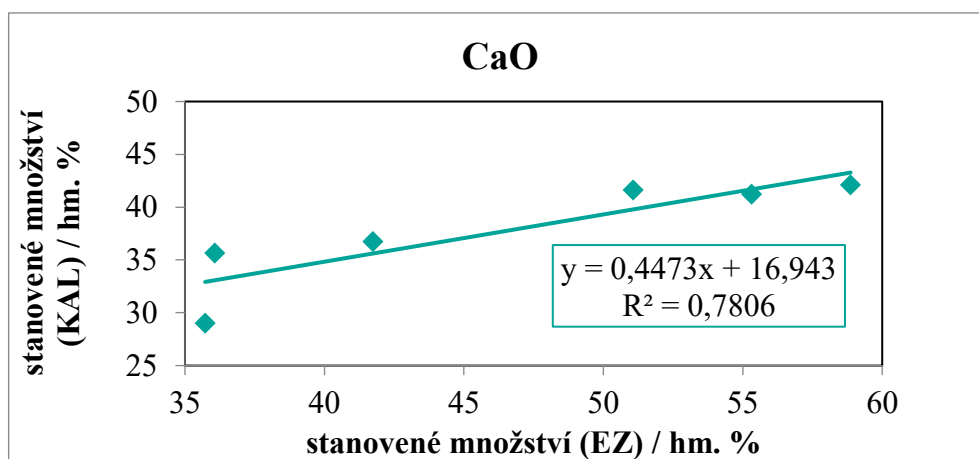


Obr. 43 Pregibonův graf pro posouzení odlehklých bodů stanovovaného obsahu Al_2O_3 ve vzorcích metodou EZ sken a metodou kalibrace

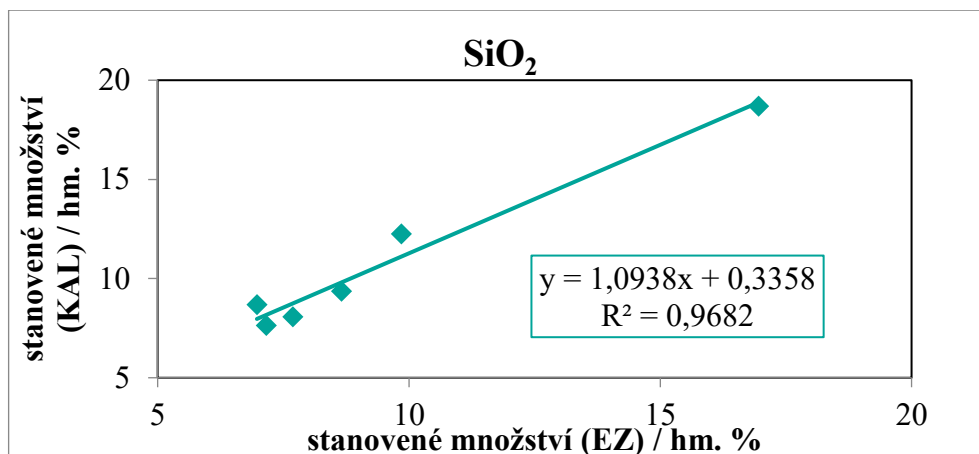


Obr. 44 L-R graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu Al_2O_3 ve vzorcích metodou EZ sken a metodou kalibrace

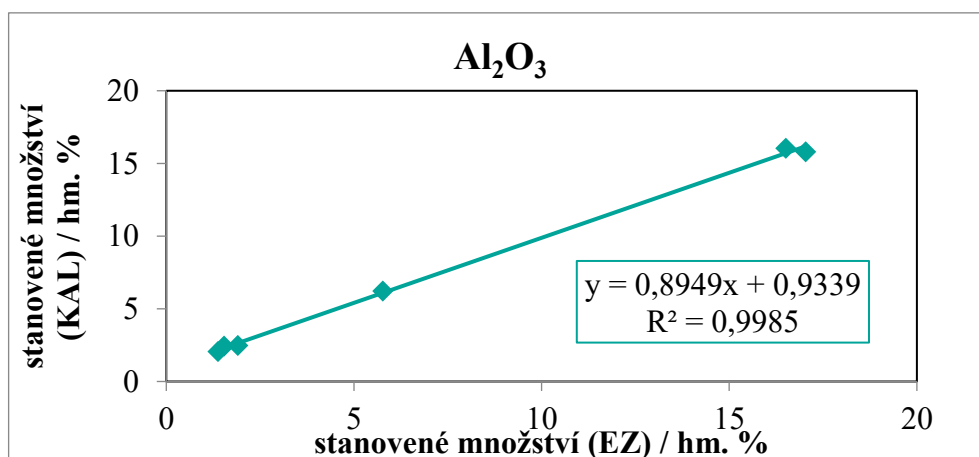
Pro porovnání změny směrnice přímky před a po vyloučení odlehlých hodnot byly sestaveny grafy regresní závislosti zvolených oxidů. Na následujících obrázcích jsou znázorněny grafy regresní závislosti pro oxidy CaO (Obr. 45), SiO_2 (Obr. 46), Al_2O_3 (Obr. 47) před vynecháním odlehlých hodnot.



Obr. 45 Regresní závislost stanovovaného obsahu CaO ve vzorcích metodou kalibrace na stanovovaném obsahu CaO metodou EZ sken



Obr. 46 Regresní závislost stanoveného obsahu SiO₂ metodou kalibrace na stanoveném obsahu SiO₂ metodou EZ sken



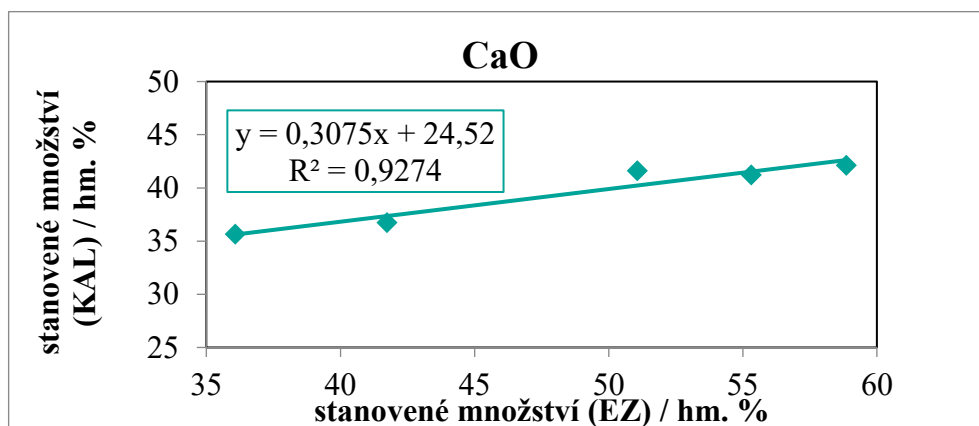
Obr. 47 Regresní závislost stanoveného obsahu Al₂O₃ metodou kalibrace na stanoveném obsahu Al₂O₃ metodou EZ sken

V tabulkách (Tab. 15 a Tab. 16) jsou shrnuty hodnoty korelačních koeficientů příslušných oxidů před a po vynechání vlivných bodů.

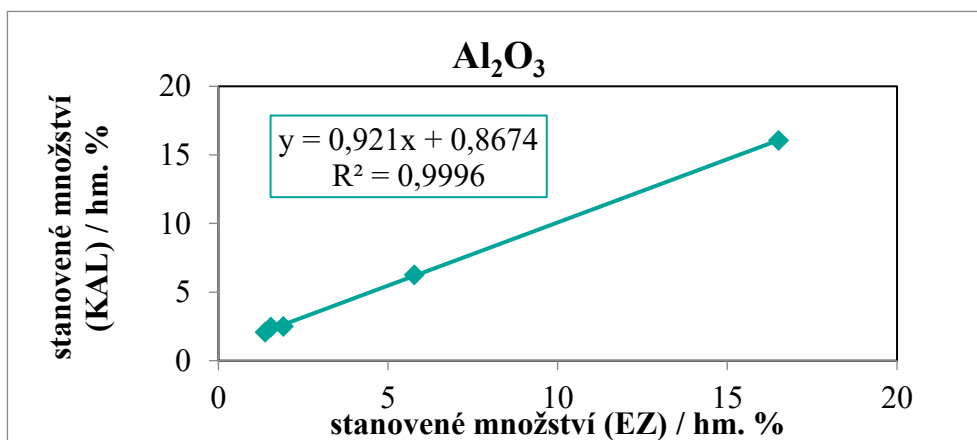
Tab. 15 Parametry regresní závislosti metody kalibrace na metodě EZ sken, před vyloučením odlehlých hodnot

| Oxid | Směrnice regresní přímky | Korelační koeficient | Počet vlivných bodů |
|--------------------------------|--------------------------|----------------------|---------------------|
| CaO | 0,4473 | 0,8835 | 1 |
| MnO | 0,5094 | 0,9980 | 0 |
| SiO ₂ | 1,0938 | 0,9840 | 0 |
| MgO | 1,017 | 0,7961 | 0 |
| Al ₂ O ₃ | 0,8949 | 0,9993 | 1 |
| P ₂ O ₅ | 0,6211 | 0,9557 | 0 |
| TiO ₂ | 0,5691 | 0,8021 | 0 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,5252 | 0,9999 | 0 |
| FeO | 0,6288 | 0,9980 | 0 |

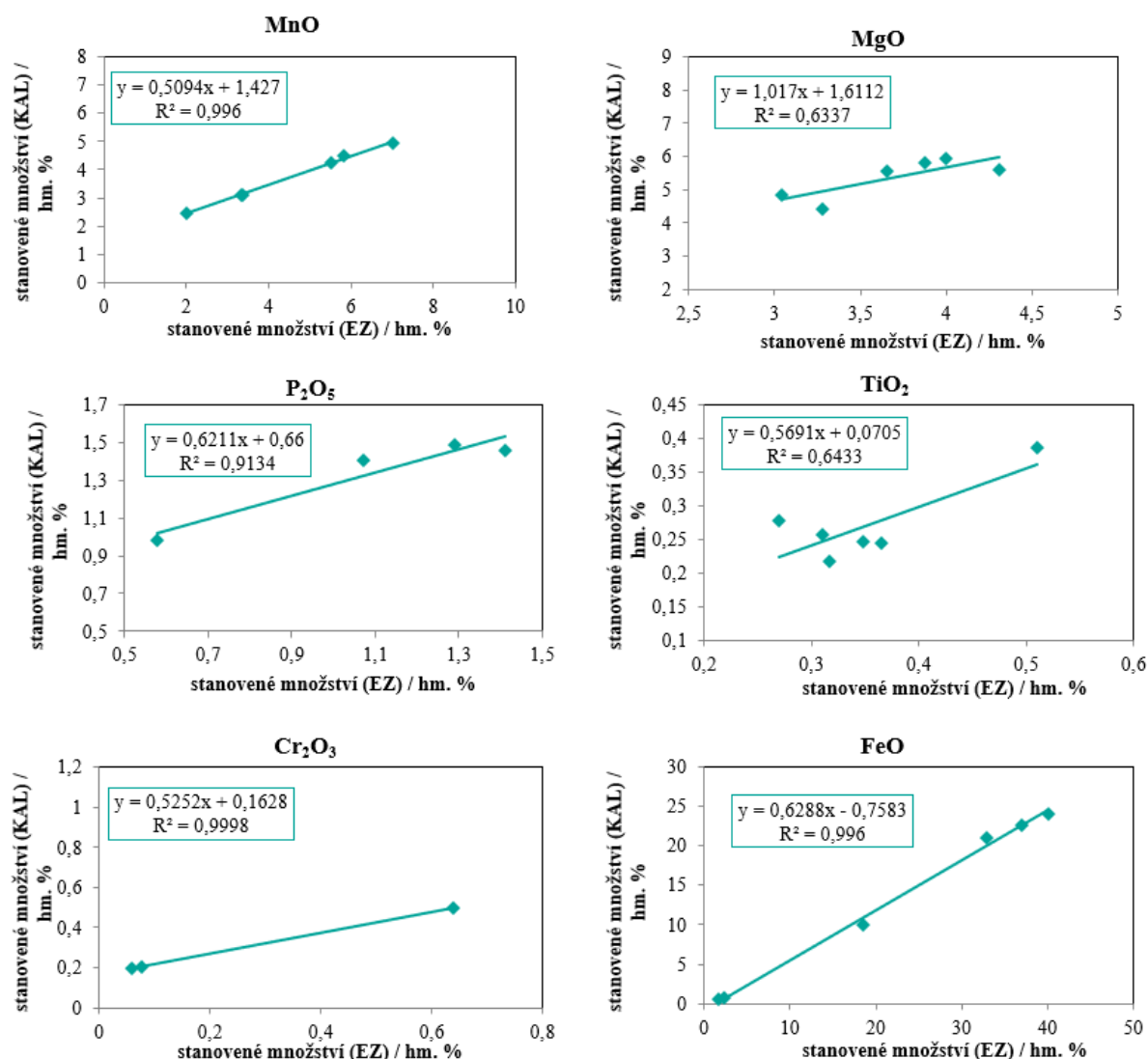
V grafech na následujících obrázcích jsou pro příklad znázorněny regresní závislosti množství oxidů CaO (Obr. 48) a Al₂O₃ (Obr. 49) po vynechání odlehlých hodnot. Regresní závislosti pro ostatní oxidy jsou uvedeny na Obr. 50.



Obr. 48 Lineární regrese obsahu CaO ve vzorcích po vynechání odlehlých bodů



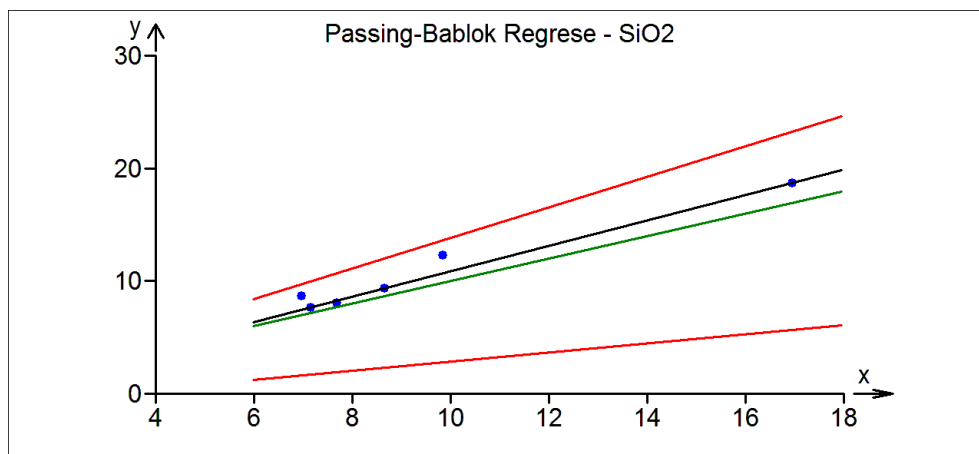
Obr. 49 Lineární regrese obsahu Al₂O₃ ve vzorcích po vynechání odlehlých bodů



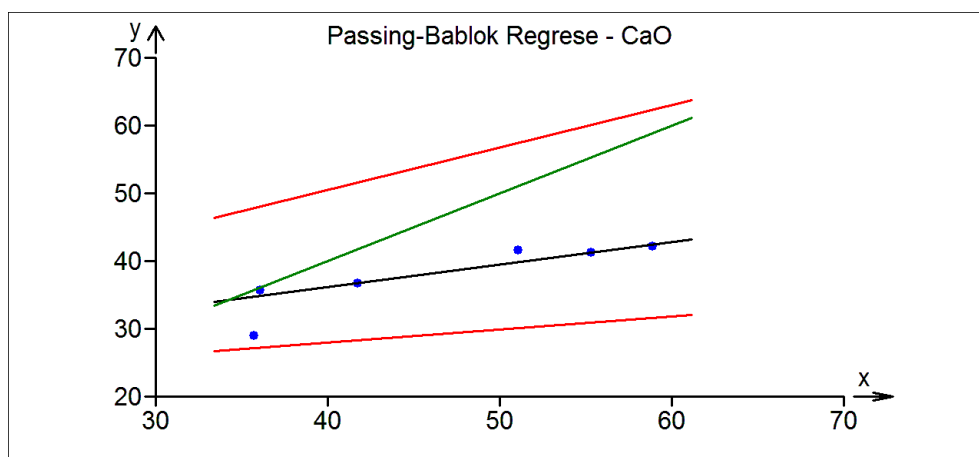
Obr. 50 Grafy regresní závislosti pro ostatní oxidy

Také byla s použitím software QC Expert modulem „porovnání dvou výběrů – párový test“ vyhodnocena Validace – Regrese Passing-Bablok – jejíž příklady jsou uvedeny na Obr. 51 a Obr. 52, výsledky přehledně shrnuje Tab. 16.

Z výsledků plyne, že s výjimkou oxidů SiO₂ a MgO nevykazují použité metody (metoda kalibrace a EZ sken) stanovení obsahů oxidů ve vzorcích stejné výsledky.



Obr. 51 Passing-Bablok Regrese – SiO₂ – párový test – porovnání výsledků vzorků – software QC Expert



Obr. 52 Passing-Bablok Regrese – SiO₂ – párový test – porovnání výsledků vzorků – software QC Expert

Tab. 16 Parametry regresní závislosti metody kalibrace na metodě EZ sken, výsledky párového testu po vyloučení odlehlých hodnot

| Oxid | Směrnice regresní přímky | Korelační koeficient | Výsledek validace |
|------------------------------------|---|---------------------------------|------------------------------|
| CaO | 0,3075 | 0,9630 | nevyhovuje |
| MnO | 0,5094 | 0,9980 | nevyhovuje |
| SiO₂ | 1,0938 | 0,9840 | vyhovuje |
| MgO | 1,0170 | 0,7961 | vyhovuje |
| Al₂O₃ | 0,9210 | 0,9998 | nevyhovuje |
| P₂O₅ | 0,6211 | 0,9557 | nevyhovuje |
| TiO₂ | 0,5691 | 0,8021 | nevyhovuje |
| Cr₂O₃ | 0,5252 | 0,9999 | nevyhovuje |
| FeO | 0,6288 | 0,9980 | nevyhovuje |

6 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo vytvořit novou metodu kalibrace rentgenové fluorescenční analýzy pro přesnější měření ocelářenských strusek a stanovit jejich chemické složení, které hraje klíčovou roli pro jejich druhotné využití. Nově vytvořená kalibrační metoda byla porovnána s univerzální metodou EZ sken vytvořenou výrobcem přístroje, která je univerzální pro všechny typy materiálů. Pro analýzu bylo vybráno 12 standardů ocelářenských strusek s certifikovaným složením dodaných výzkumným ústavem Nová Huť a 6 vzorků ocelářenských strusek pocházejících ze dvou různých oceláren (I a II.).

Pro stanovení chemického složení ocelářenských strusek byly využity dvě analytické metody, a to metoda elementární analýzy a rentgenové fluorescenční analýzy. Výsledky obou metod rentgenové fluorescenční analýzy byly srovnány s certifikovanými hodnotami standardů. Statistické vyhodnocení bylo provedeno v programu QC-Expert. Správnost měření kalibrační metody a metody EZ sken byla posuzována na základě hodnot směrnice přímk, korelačního koeficientu a také pomocí párového testu. Z výsledků statistického vyhodnocení korelační a regresní analýzy standardů ocelářenských strusek vyplývá, že nově vytvořená metoda kalibrace vykazuje lepší výsledky (směrnice přímk a korelační koeficient se blíží víc k 1), než metoda EZ sken. Výsledky párového testu prokázaly, že u všech oxidů, s výjimkou SiO_2 a Al_2O_3 , byl nevýznamný statistický rozdíl mezi naměřenými hodnotami metodou kalibrace a certifikovanými hodnotami standardů.

Výsledky vzorků ocelářenských strusek byly, stejně jako standardy, statisticky vyhodnoceny párovým testem, korelační a regresní analýzou. Byly porovnávány hodnoty vzorků naměřené metodou kalibrace a metodou EZ sken. Ze statistického vyhodnocení vyplývá, že metoda kalibrace a metoda EZ sken nevykazují stejné výsledky obsahu oxidů ve vzorcích ocelářenských strusek s výjimkou oxidů SiO_2 a MgO . Mezi vzorky ocelářenských strusek pocházejících z oceláren I a II nebyly zaznamenány významné rozdíly v jejich chemickém složení.

Vzhledem k závěrům získaných měření standardů, lze konstatovat, že vhodnější metodou pro stanovení chemického složení ocelářenských strusek je nově vytvořená kalibrační metoda, a z tohoto důvodu by měla být využívána místo stávající univerzální metody EZ sken.

7 SEZNAM LITERATURY

- [1] Slag [online]. Encyclopædia Britannica: The Editors of Encyclopaedia Britannica, October 16, 2015 [cit. 2020-08-30]. Dostupné z:
<https://www.britannica.com/technology/slag>
- [2] Struska. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2021-04-11]. Dostupné z:
https://cs.wikipedia.org/wiki/Struska#cite_note-1
- [3] RŮŽIČKOVÁ, Zdenka, Jaroslav SRB a Jiří VIDLÁŘ. Druhotné suroviny – nové zdroje průmyslu. 1. Praha: SNTL, 1989. Knižnice technických aktualit. ISBN 80-030-0020-3.
- [4] BROŽ, Ludvík. Hutnictví železa. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1988.
- [5] User Guidelines for Waste and Byproduct Materials in Pavement Construction [online]. Washington, DC, USA: Office of Research, Development, and Technology, Office of Safety, RDT/Federal Highway Administration, 03.08.2016 [cit. 2021-04-04]. Dostupné z: https://www.fhwa.dot.gov/publications/research%20/infrastructure/structures/97148/bfs1.cfm?fbclid=IwAR3xeuceSG_mkxkSHnby5-inR3RezQHiloCY-WTKjdARQu0tAE_j9d3Fwz4
- [6] KIM, Hwang-Hee a Chan-Gi PARK. Plant Growth and Water Purification of Porous Vegetation Concrete Formed of Blast Furnace Slag, Natural Jute Fiber and Styrene Butadiene Latex. Sustainability [online]. 2016, 8(4), 1-13 [cit. 2021-04-04]. ISSN 2071-1050. Dostupné z: doi:10.3390/su8040386
- [7] MICHALEK, Karel. Metody sekundární metalurgie. Rafinace a odlévání oceli [online]. 1. VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013, s. 2-5 [cit. 2016-03-30]. Dostupné z: http://www.fmmi.vsb.cz/export/sites/fmmi/modin/cs/studijniopory/resitelsky-tym-2-metalurgie/rafinace-a-odlevanioceli/Michalek_Socha_Rafinace-a-odlevanioceli.pdf
- [8] YILDIRIM, Irem Zeynep a Monica PREZZI. Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. Advances in Civil Engineering [online]. 2011, 2011, 1-13 [cit. 2021-03-18]. ISSN 1687-8086. Dostupné z: doi:10.1155/2011/463638

- [9] ŽÁDNÝ, Ivo, Antonín ČERMÁK, Alexander DĚKANOVSKÝ, František KRUMNIKL a Viktor NIKOLSKI. Výroba oceli v kyslíkových konvertorech. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1966. Redakce hutnické literatury.
- [10] TOMAN, Vladimír. Metalurgie neželezných kovů: Základní část [online]. In: [cit. 2021-04-04]. Dostupné z: http://www.ekomonitor.cz/sites/default/files/obrazky/seminare/ovzdusi/seminar2/23_to_man_final.pdf
- [11] BAŽAN, Jiří a Ladislav SOCHA. Základy teorie a technologie výroby železa a oceli. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2014. ISBN 978-80-248-3583-9.
- [12] RUSNIOK, Jiří. Postup výroby oceli v kyslíko konvertorové ocelárně se zaměřením na výrobu konstrukčních ocelí typu S355. Ostrava, 2014. Bakalářská práce. VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní.
- [13] VLČEK, Jozef a Jiří FIEDOR. Průmyslové odpady: strusky z výroby železa a oceli. Ostrava: ECOFER, 2015. Tech-link. ISBN 978-80-260-7775-6.
- [14] ADOLF, Zdeněk. Teorie procesů při výrobě železa a oceli. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2014. ISBN 978-80-248-3579-2.
- [15] NETINGER GRUBEŠA, Ivanka, Ivana BARIŠIĆ, Aleksandra FUCIC a Samitinjay S. BANSODE. Application of blast furnace slag in civil engineering. Characteristics and Uses of Steel Slag in Building Construction [online]. Elsevier, 2016, 2016, s. 51-66 [cit. 2021-04-07]. ISBN 9780081003688. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100368-8.00004-X
- [16] GENCEL, Osman, Omer KARADAG, Osman Hulusi OREN a Turhan BILIR. Steel slag and its applications in cement and concrete technology: A review. Construction and Building Materials [online]. 2021, 283 [cit. 2021-04-06]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.122783
- [17] KEHAGIA, Fotini. Skid resistance performance of asphalt wearing courses with electric arc furnace slag aggregates. Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy [online]. 2009, 27(3), 288-294 [cit. 2021-4-28]. ISSN 0734-242X. Dostupné z: doi:10.1177/0734242X08092025

- [18] BARRON, Andrew a Pavan RAJA. Introduction to Elemental Analysis. Chemistry LibreTexts [online]. [cit. 2021-5-2]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)/01%3A_Elemental_Analysis/1.01%3A_Introduction_to_Elemental_Analysis](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/01%3A_Elemental_Analysis/1.01%3A_Introduction_to_Elemental_Analysis)
- [19] PRAUS, Petr a Jiřina VONTOROVÁ. Analytická chemie II. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2015. ISBN 978-80-248-3734-5.
- [20] Infračervený senzor. Chromservis [online]. [cit. 2020-10-10]. Dostupné z: <https://www.chromservis.eu/c/infrared?lang=CZ>
- [21] KLIKA, Zdeněk, Jana SERENČÍŠOVÁ, Alena KOŽUŠNÍKOVÁ, Ivan KOLOMAZNÍK, Saša ŠTUDENTOVÁ, Jiřina VONTOROVÁ. Multivariate statistical assessment of coal properties. Fuel Processing Technology. 2014, 128, pp. 119-127. WOS: 000343389900014
- [22] ACQUAFREDDA, Pasquale. XRF technique. Physical Sciences Reviews [online]. 2019, 4(8) [cit. 2021-03-21]. ISSN 2365-659X. Dostupné z: doi:10.1515/psr-2018-0171
- [23] HELÁN, Václav. Automatická spektrometrie: sborník přednášek z kurzu. II. díl. 4. upr. a dopl. vyd. Český Těšín: 2 THETA, 2007. Analytical standards and equipment. ISBN 978-80-86380-39-1.
- [24] KLOUDA, Pavel. Moderní analytické metody. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- [25] MESTEK, Oto (2010): Stanovení prvků pomocí přenosného rentgenově fluorescenčního analyzátoru: pracovní text pro Podzemní výukové středisko JOSEF. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
- [26] DARRELL, Henry, John GOODGE. Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy (WDS). Geochemical Instrumentation and Analysis [online]. [cit. 2021-03-27]. Dostupné z: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/wds.html
- [27] MATCA: Energiově disperzní spektrometrie (EDS). Geochemical Instrumentation and Analysis [online]. [cit. 2021-03-27]. Dostupné z: <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/eds/>

- [28] COLPAN, Can, Yagmur NALBANT a Mustafa ERCELIK. 4.28 Fundamentals of Fuel Cell Technologies. Comprehensive Energy Systems [online]. Elsevier, 2018, 2018, s. 1107-1130 [cit. 2021-03-28]. ISBN 9780128149256. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-809597-3.00446-6
- [29] Introduction to Radiation Detectors. EQUIPCO [online]. [cit. 2021-04-07]. Dostupné z: <https://www.equipcoservices.com/support/tutorials/introduction-to-radiation-monitors/>
- [30] WORSFOLD, Paula, Alan TOWNSHEND, Colin POOLE a Manuel MIRÓ, ed. Encyclopedia of Analytical Science. 3. Elsevier, 2019. ISBN 978-0-08-101984-9.
- [31] VONTOROVÁ, Jiřina. Chemometrie: Studijní opora. Ostrava, 2020.
- [32] MELOUN, Milan a Jiří MILITKÝ. Statistická analýza experimentálních dat. Vyd. 2., upr. a rozš. Praha: Academia, 2004. ISBN 80-200-1254-0.
- [33] TriloByte. QC – Expert – manuál

8 SEZNAM OBRÁZKŮ

| | | |
|----------------|--|----|
| Obr. 1 | Schéma výroby železa a oceli [4] | 7 |
| Obr. 2 | Vysokopecní struska [6] | 8 |
| Obr. 3 | Schéma metalurgických pochodů [7]..... | 9 |
| Obr. 4 | Kyslíkový konvertor [12]..... | 11 |
| Obr. 5 | Elektrická oblouková pec [11] | 12 |
| Obr. 6 | Schéma pánvové pece [12] | 13 |
| Obr. 7 | Indukční spalovací pec [autor]..... | 17 |
| Obr. 8 | Rentgenová lampa [20] | 19 |
| Obr. 9 | Vznik rentgenového záření [autor] | 19 |
| Obr. 10 | Znázornění přechodů elektronu mezi energetickými hladinami [23] | 20 |
| Obr. 11 | Schéma vlnově disperzního spektrometru [27]..... | 21 |
| Obr. 12 | Schéma energiově disperzního spektrometru [28]..... | 22 |
| Obr. 13 | Schéma scintilačního detektoru [30]..... | 23 |
| Obr. 14 | Schéma plynového detektoru [30] | 23 |
| Obr. 15 | Fotografie vzorků ocelářenských strusek..... | 27 |
| Obr. 16 | Spalovací kelímky..... | 28 |
| Obr. 17 | Rentgenový fluorescenční spektrometr Rigaku Supermini 200 | 29 |
| Obr. 18 | Vylisována peleta..... | 30 |
| Obr. 19 | Lis pro lisování pelet..... | 30 |
| Obr. 20 | Vzorky umístěné do autosampleru spektrometru Rigaku Supermini 200 | 31 |
| Obr. 21 | Pregibonův graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu SiO_2 v standardech metodou EZ sken na certifikovaném obsahu | 36 |
| Obr. 22 | Pregibonův graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu SiO_2 v standardech metodou kalibrace na certifikovaném obsahu..... | 37 |
| Obr. 23 | L-R graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu SiO_2 v standardu metodou EZ sken na certifikovaném obsahu | 37 |
| Obr. 24 | L-R graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu SiO_2 v standardu metodou kalibrace na certifikovaném obsahu..... | 38 |
| Obr. 25 | McCulloh-Meterův graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu SiO_2 v standardu metodou EZ sken na certifikovaném obsahu..... | 38 |
| Obr. 26 | McCulloh-Meterův graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu SiO_2 v standardu metodou kalibrace na certifikovaném obsahu | 39 |

| | | |
|----------------|---|----|
| Obr. 27 | Lineární regrese obsahu CaO ve standardech stanoveného metodou EZ sken a metodou kalibrace na certifikovaném obsahu CaO | 40 |
| Obr. 28 | Lineární regrese obsahu SiO ₂ ve standardech stanoveného metodou EZ sken a metodou kalibrace na certifikovaném obsahu SiO ₂ | 40 |
| Obr. 29 | Lineární regrese obsahu Al ₂ O ₃ ve standardech stanoveného metodou EZ sken a metodou kalibrace na certifikovaném obsahu Al ₂ O ₃ | 40 |
| Obr. 30 | Lineární regrese obsahu SiO ₂ ve standardech po vynechání odlehlých bodů..... | 41 |
| Obr. 31 | Lineární regrese obsahu Al ₂ O ₃ ve standardech po vynechání odlehlých bodů..... | 42 |
| Obr. 32 | Grafy lineární regrese pro ostatní oxidy po vynechání odlehlých hodnot | 42 |
| Obr. 33 | Grafy hustoty normálního rozdělení pro oxidy CaO, SiO ₂ a Al ₂ O ₃ (metoda EZ sken)..... | 44 |
| Obr. 34 | Graf hustoty normálního rozdělení pro oxidy CaO, SiO ₂ a Al ₂ O ₃ (metoda kalibrace) | 45 |
| Obr. 35 | Passing-Bablok Regrese – CaO – párový test – porovnání výsledků standardů – metoda EZ – software QC Expert | 46 |
| Obr. 36 | Passing-Bablok Regrese – SiO ₂ – párový test – porovnání výsledků standardů – metoda EZ – software QC Expert | 46 |
| Obr. 37 | Passing-Bablok Regrese – CaO – párový test – porovnání výsledků standardů – metoda KAL – software QC Expert..... | 46 |
| Obr. 38 | Passing-Bablok Regrese – SiO ₂ – párový test – porovnání výsledků standardů – metoda KAL – software QC Expert..... | 47 |
| Obr. 39 | Pregibonův graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu CaO ve vzorcích metodou EZ sken a metodou kalibrace | 48 |
| Obr. 40 | L-R graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu CaO ve vzorcích metodou EZ sken a metodou kalibrace | 48 |
| Obr. 41 | Pregibonův graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu SiO ₂ ve vzorcích metodou EZ sken a metodou kalibrace | 49 |
| Obr. 42 | L-R graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu SiO ₂ ve vzorcích metodou EZ sken a metodou kalibrace | 49 |
| Obr. 43 | Pregibonův graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu Al ₂ O ₃ ve vzorcích metodou EZ sken a metodou kalibrace | 49 |
| Obr. 44 | L-R graf pro posouzení odlehlých bodů stanovovaného obsahu Al ₂ O ₃ ve vzorcích metodou EZ sken a metodou kalibrace | 50 |

| | | |
|----------------|---|----|
| Obr. 45 | Regresní závislost stanovovaného obsahu CaO ve vzorcích metodou kalibrace na stanovovaném obsahu CaO metodou EZ sken..... | 50 |
| Obr. 46 | Regresní závislost stanovovaného obsahu SiO ₂ metodou kalibrace na stanovovaném obsahu SiO ₂ metodou EZ sken | 51 |
| Obr. 47 | Regresní závislost stanovovaného obsahu Al ₂ O ₃ metodou kalibrace na stanovovaném obsahu Al ₂ O ₃ metodou EZ sken..... | 51 |
| Obr. 48 | Lineární regrese obsahu CaO ve vzorcích po vynechání odlehlých bodů | 52 |
| Obr. 49 | Lineární regrese obsahu Al ₂ O ₃ ve vzorcích po vynechání odlehlých bodů..... | 52 |
| Obr. 50 | Grafy regresní závislosti pro ostatní oxidy | 53 |
| Obr. 51 | Passing-Bablok Regrese – SiO ₂ – párový test – porovnání výsledků vzorků – software QC Expert..... | 54 |
| Obr. 52 | Passing-Bablok Regrese – SiO ₂ – párový test – porovnání výsledků vzorků – software QC Expert..... | 54 |

9 SEZNAM TABULEK

| | | |
|----------------|---|----|
| Tab. 1 | Chemické složení pánvových a pecních strusek [8] | 15 |
| Tab. 2 | Certifikované chemické složení standardů | 26 |
| Tab. 3 | Vzorky ocelářenských strusek | 26 |
| Tab. 4 | Hmotnostní koncentrace uhlíku a síry stanovené elementární analýzou ve standardech..... | 32 |
| Tab. 5 | Hmotnostní koncentrace uhlíku a síry stanovené elementární analýzou ve vzorcích | 32 |
| Tab. 6 | Ztráta žiháním – standardy..... | 33 |
| Tab. 7 | Ztráta žiháním – vzorky | 33 |
| Tab. 8 | Hmotnostní koncentrace standardů (EZ) | 34 |
| Tab. 9 | Hmotnostní koncentrace vzorků (EZ)..... | 34 |
| Tab. 10 | Hmotnostní koncentrace standardů (KAL) | 35 |
| Tab. 11 | Hmotnostní koncentrace vzorků (KAL) | 35 |
| Tab. 12 | Srovnání parametrů regrese metod EZ sken a kalibrace | 41 |
| Tab. 13 | Srovnání parametrů regrese metod EZ sken a kalibrace po vynechání odlehlých hodnot; výsledek párového testu..... | 43 |
| Tab. 14 | Srovnání směrnice regresní přímky závislosti výsledků metod EZ sken a kalibrace na certifikovaném množství jednotlivých oxidů po vynechání odlehlých hodnot; výsledek párového testu – validace Passing-Bablok..... | 47 |
| Tab. 15 | Parametry regresní závislosti metody kalibrace na metodě EZ sken, před vyloučením odlehlých hodnot..... | 52 |
| Tab. 16 | Parametry regresní závislosti metody kalibrace na metodě EZ sken, výsledky párového testu po vyloučení odlehlých hodnot..... | 55 |